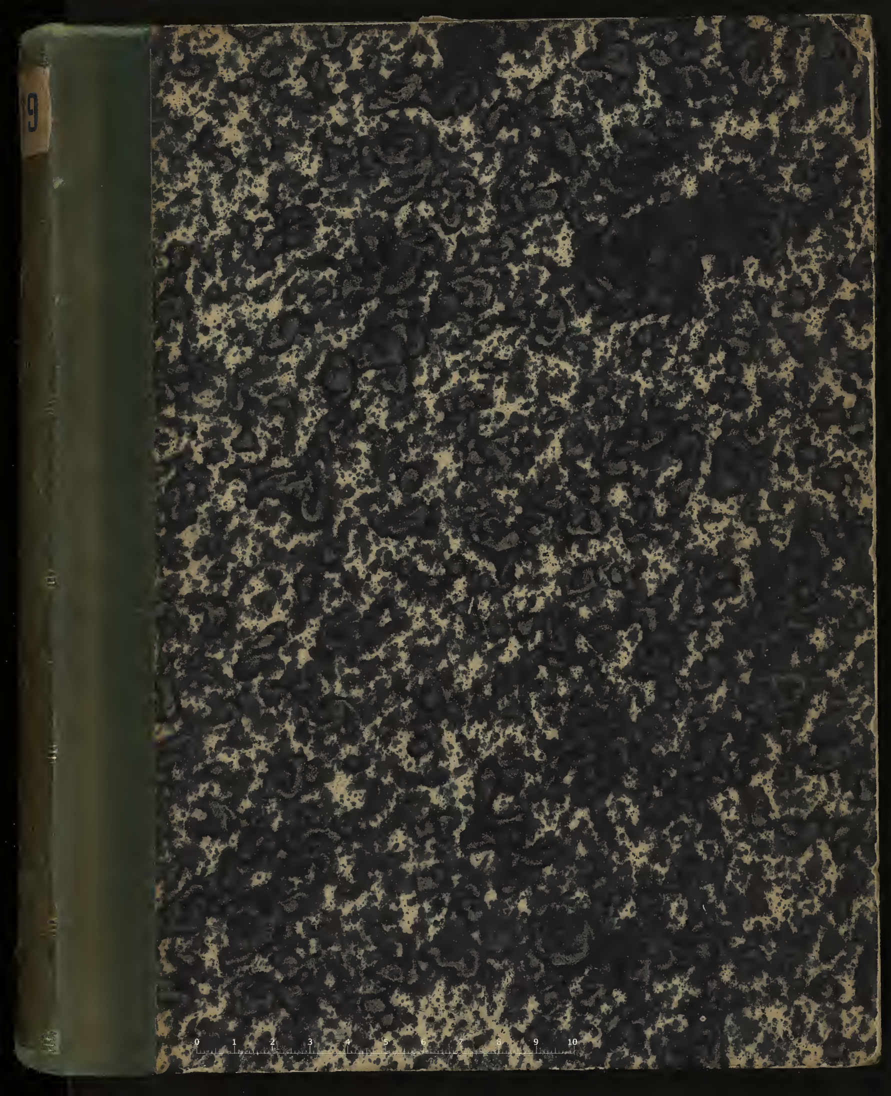
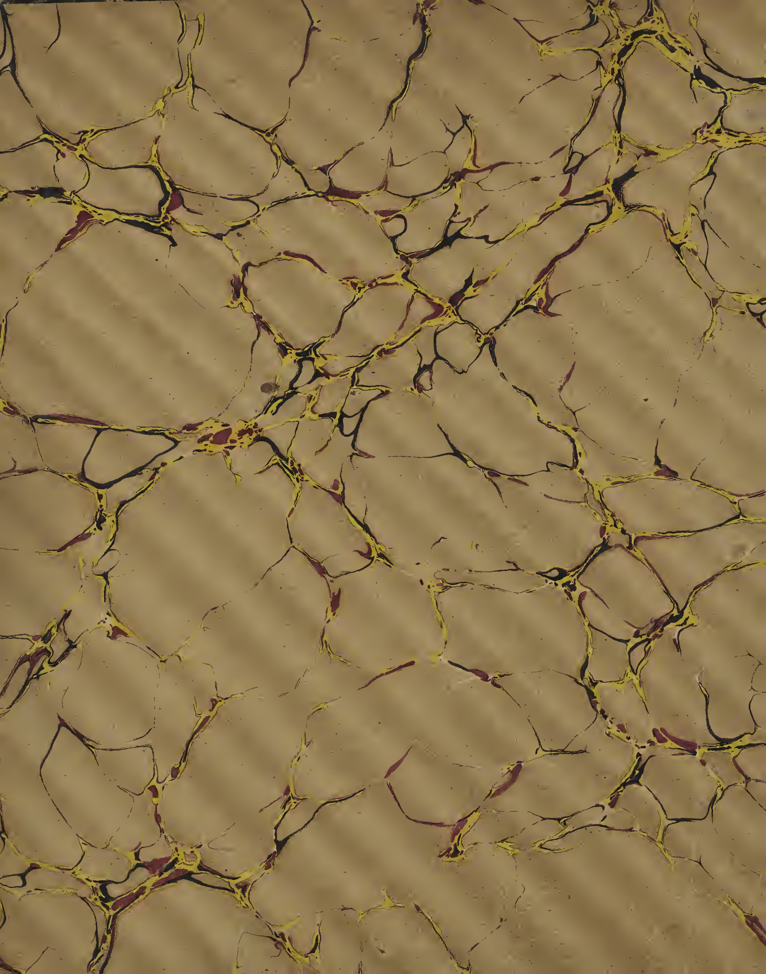
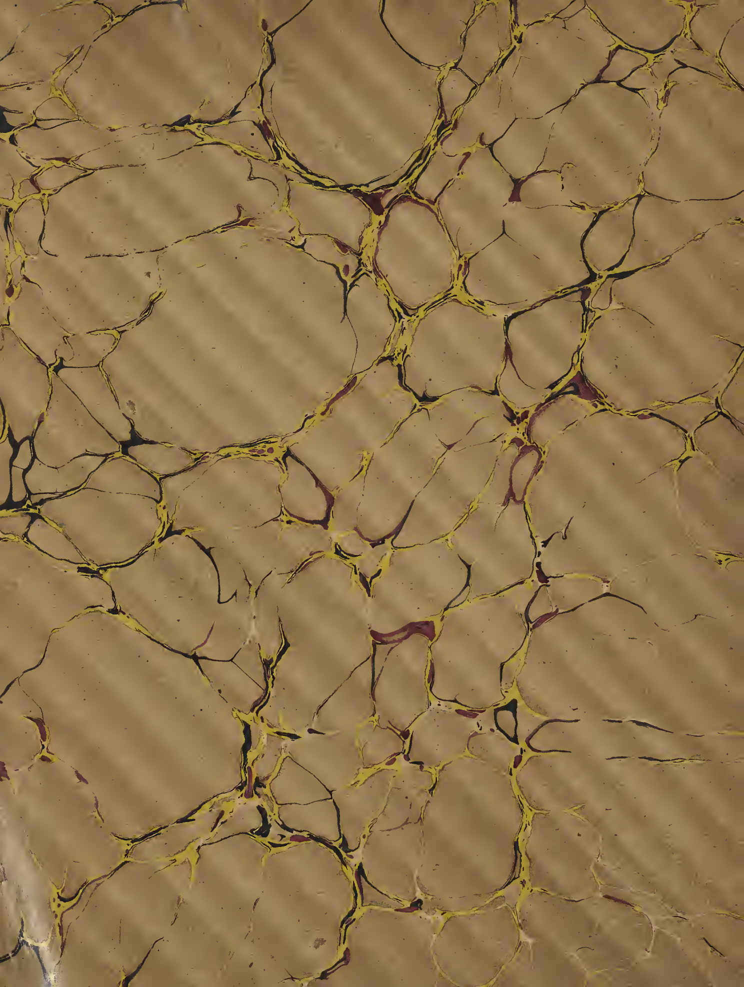






MÉMOIRES

PRÉSENTÉS PAR DIVERS SAVANTS

À L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'INSTITUT DE FRANCE.

EXTRAIT DU TOME XXVIII.

MÉMOIRE

SUR

LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES,

PAR

M. A. BÉCHAMP.



PARIS.

IMPRIMERIE NATIONALE.

M DCCC LXXXIV.

MÉMOIRES

PRÉSENTÉS PAR DIVERS SAVANTS

A L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE L'INSTITUT NATIONAL DE FRANCE.

TOME XXVIII. — N° 3.

MÉMOIRE

SUR

LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES,

PAR M. A. BÉCHAMP.



INTRODUCTION.

Peu de composés naturels ont été autant étudiés, et par autant de savants, que les matières albuminoïdes. Il y en a peu aussi dont l'étude soit moins avancée, plus imparfaite et plus fastidieuse; si bien que, dans une lettre à M. Dumas, *Sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes,* j'ai osé dire : « Jusqu'ici on n'a réellement étudié que des mélanges; l'histoire des albuminoïdes est complètement à refaire[1]. »

Le point de départ du mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et que je désire soumettre à son jugement, est un *Essai sur les substances albuminoïdes et sur leur transformation en*

[1] *Comptes rendus,* t. LXXVII, p. 1527.

urée, qui a fait le sujet d'une thèse que j'ai soutenue, en 1856, devant la Faculté de médecine de Strasbourg. A cette époque s'est posé, pour moi, un problème dont la solution n'a cessé, à diverses reprises, de me préoccuper depuis. Il s'agit de savoir si un principe unique les constitue, ou s'il est possible de démontrer qu'il existe vraiment un grand nombre d'espèces distinctes de matières que l'on comprend dans la dénomination d'albuminoïdes. C'est ce que j'appelle le problème de l'*unité substantielle* ou de la *pluralité spécifique.*

Il n'est peut-être pas superflu de rechercher comment un tel problème a pu se poser. C'est la raison d'être du rapide coup d'œil historique qui servira d'introduction à ce travail.

I

Parmi les matières animales on distingua de bonne heure le *blanc d'œuf.* Les Grecs et les Latins le nommaient comme nous : *τὸ λευκὸν τοῦ ὠοῦ*, *album ovi;* Pline l'appelle *albumen,* et Végèce, *albumentum.* Toutefois les chimistes n'employèrent que fort tard le nom d'*albumine.*

En 1778, dans l'article *Gelée animale* de son Dictionnaire de chimie, Macquer classe les matières dont il s'agit en deux groupes. Le *blanc d'œuf* et le sérum du sang sont caractérisés par leur coagulabilité par la chaleur et l'insolubilité qui résulte de la coagulation. Ils sont ainsi distingués de la gélatine et autres matières semblables, que la chaleur rend solubles au lieu de les coaguler. On donnait le nom de *lymphe* aux matières que la chaleur coagule à la manière du blanc d'œuf et du sérum.

En 1781, le mot *albumine* ne figure pas dans l'*Encyclopédie* de Diderot, mais le mot *albumineux* y est inscrit. Quesnay, médecin du roi et membre de l'Académie des sciences, se servait de ce mot pour désigner la lymphe et les humeurs de son espèce, à cause de leur ressemblance de propriétés avec le blanc d'œuf.

Lavoisier connut les matières animales en tant que sulfurées et azotées; mais il n'emploie pas encore le mot *albumine*.

Ce ne fut que beaucoup plus tard qu'on nomma ainsi la matière solide que laisse le blanc d'œuf en se desséchant. Fourcroy [1] s'exprime comme ceci :

« Le sérum, exposé au feu, se coagule ou durcit et devient opaque comme le blanc d'œuf. Cette propriété est un des caractères qui le distinguent éminemment; on l'attribue à une matière particulière bien reconnaissable par là, et qu'on nomme *albumine,* parce que c'est elle qui existe dans le blanc d'œuf, nommé *albumen.* »

C'est, je crois, à l'occasion de sa découverte de l'*albumine végétale,* que Fourcroy se servit pour la première fois de ce nom. Il est curieux de consigner ici le passage suivant, qui la concerne : « Aucun auteur de chimie, dit-il, n'a encore compté, parmi les principes ou matériaux immédiats des végétaux, la substance que je nomme *albumine végétale,* quoique depuis plus de quarante ans les chimistes, et surtout ceux de l'école de Rouelle, aient reconnu plusieurs matières végétales et même des plantes entières qui avaient des caractères de substances animales. . . Pour bien concevoir ce que j'entends par albumine végétale, je dois dire ici qu'on nomme particulièrement albumine, dans le corps des animaux, une matière liquide, filante et visqueuse, d'une saveur fade, dissoluble dans l'eau froide, concrescible et solidifiable par la chaleur, abandonnant l'eau et s'en séparant sous forme de flocons quand on la chauffe, verdissant le sirop de violettes, dissoluble par les alcalis et spécialement par l'ammoniaque, se putréfiant sans passer par l'état acide, donnant du gaz azote par l'acide nitrique avant de passer à l'état d'acide oxalique. S'il se présente dans l'analyse végétale une matière qui réunisse ces propriétés, il est évident qu'elle méritera et devra porter le nom d'*albumine,* tiré du mot *albumen,* blanc d'œuf, qui les réunit éminemment [2]. »

[1] *Système des connaissances chimiques,* t. V, p. 117. An IX (édition in-4°).

[2] *Système des connaissances chimiques,* t. IV, p. 379.

Peu à peu les matières animales sont classées en trois groupes : 1° celles qui existent à l'état soluble dans l'organisme; 2° celles qui y existent à l'état insoluble et ne donnent pas de gélatine; 3° les matières insolubles qui se transforment en produits solubles par l'action de l'eau et de la chaleur. Vers 1815, les chimistes avaient fixé comme espèces : l'albumine, la matière caséeuse du lait, la fibrine, la gélatine ou colle forte, qui représentent les trois groupes.

Il convient de rappeler que, vers le milieu du siècle dernier, Beccaria avait reconnu le gluten dans la farine, et, dans les commencements de celui-ci, Braconnot, la légumine dans les pois, les haricots, etc. : il crut lui reconnaître des propriétés basiques et la rapprocha du caséum.

En 1821, M. Chevreul[1] traitait « des propriétés que les tendons, le tissu jaune élastique, la fibrine, le cartilage de l'oreille externe, le ligament cartilagineux, l'albumine et la cornée manifestent, lorsqu'ils ont absorbé de l'eau, comparativement avec celle qu'ils possèdent quand ils sont desséchés. » C'est dans ce travail que l'illustre doyen de l'Académie des sciences démontra que le blanc d'œuf ne change pas de poids en se desséchant, avant ou après la coagulation, prouvant ainsi que la matière coagulée n'avait rien absorbé ni rien perdu par le fait du changement si remarquable qu'elle a subi. Toutefois la matière coagulée et desséchée n'absorbe plus la quantité d'eau qu'elle contenait dans le blanc d'œuf avant la coagulation. Il constata en même temps que l'albumine sèche ne se coagule pas à la même température que l'hydratée : il y faut une température plus élevée et plus de temps. A l'inverse de l'albumine, la matière du tendon se transforme en substance soluble par l'action de l'eau et de la chaleur; mais la quantité de matière devenue soluble est la même que l'insoluble transformée. M. Chevreul a donc prouvé que la transformation du tendon en gélatine se fait sans perte comme sans gain. C'est ce qu'a

[1] *Mémoires du Muséum*, t. XIII, p. 166 (1825).

fait, plus tard, M. Fremy pour l'osséine, qu'il nous a appris à isoler : elle se change en gélatine sans changer de poids[1].

Gay-Lussac et Thénard[2] avaient appliqué leur méthode d'analyse élémentaire à l'analyse de l'albumine et de la fibrine, de la matière caséeuse et de la gélatine. Après ces illustres savants, la méthode d'analyse étant devenue plus aisée, plusieurs chimistes, en Angleterre, en Allemagne, en Suède, en Hollande, en Italie, s'occupent de l'étude et de l'analyse des matières animales.

Les choses en étaient là lorsque M. Dumas publia la célèbre leçon « Sur la statique chimique des êtres organisés »[3] et, l'année suivante, ce grand et monumental travail d'analyse élémentaire[4] qui font époque dans la science. Il est indispensable de reproduire ici le passage suivant de ce dernier mémoire ; il en est comme l'exposé des motifs. M. Dumas s'exprime comme ceci :

« Dans un *Essai de physiologie chimique,* soumis il y a dix-huit mois au jugement du public, M. Boussingault et moi nous avons posé en principe que l'albumine, la caséine, la fibrine, existent dans les plantes; que ces matières passent toutes formées dans le corps des herbivores, d'où elles sont transportées dans celui des carnivores; que les plantes seules ont le privilège de fabriquer ces trois produits, dont les animaux s'emparent, soit pour les assimiler, soit pour les détruire, selon les besoins de leur existence. »

Ce grand travail est ainsi précédé et suivi de considérations du plus haut intérêt, autant au point de vue chimique que physiologique. Peut-être y aura-t-il lieu, à la fin de ce mémoire, d'y revenir pour y insister et pour montrer qu'après bientôt huit lustres, tous les aperçus et toutes les conséquences qui en découlaient,

(1) *Recherches chimiques sur les os; Annales de chimie et de physique* (3), t. XLIII, p. 47.

(2) *Recherches physico-chimiques*, t. II, p. 328 (1811).

(3) *Leçon sur la statique chimique des êtres organisés*, professée par M. Dumas pour la clôture de son cours à l'École de médecine (1841).

(4) *Mémoire sur les matières azotées de l'organisation*, par MM. Dumas et Cahours; *Annales de chimie et de physique* (3), t. VI, p. 385 (décembre 1842).

aux yeux de l'illustre chimiste, sont restés comme l'expression la plus complète de l'expérience et des faits.

L'objet de cet important mémoire n'était pas seulement, comme on vient de le voir, d'analyser des composés chimiques naturels ou artificiels plus ou moins intéressants : son but était plus élevé. Il s'agissait de la solution d'un problème de haute physiologie, de la constatation d'une grande loi naturelle; les analyses ne devaient que faire ressortir la démonstration et la rendre définitive. Quoi d'étonnant que cette œuvre de haute philosophie naturelle ait rendu jaloux un chimiste dont toute la carrière s'est écoulée à envier le talent de celui qu'il n'a cessé de traiter en rival! La conduite de ce chimiste explique la note que nous trouvons au bas de l'une des premières pages du mémoire de MM. Dumas et Cahours. Il convient de la reproduire ici. La voici :

« Quelques mois après que nous avions fait connaître, M. Boussingault et moi, les opinions que nous venons de rappeler, un chimiste allemand [1] les a publiées comme siennes, en les accompagnant d'un certain nombre d'analyses destinées à en donner la démonstration. Mais ces analyses, exécutées avec une fâcheuse précipitation et tout à fait incorrectes, ajoutent peu de poids aux prétentions de leur auteur, et nous ont obligés à un travail long et pénible, par les doutes qu'elles jetaient sur nos propres résultats. »

Avant de continuer, transcrivons encore le passage suivant du mémoire :

« Si, comme nous l'espérons, disent les auteurs, les physiologistes reconnaissent, avec nous, que les plantes sont chargées de fabriquer la protéine [2], qui sert de base à l'albumine, à la fibrine et à la caséine; que les animaux peuvent bien modifier cette matière, l'assimiler ou la détruire, mais qu'il ne leur est pas donné de la créer, nous nous estimerons heureux, après avoir été les

[1] C'était M. Justus Liebig. Voir *Annales de chimie et de physique* (3), t. IV, p. 186.

[2] MM. Dumas et Cahours avaient admis, comme presque tous les chimistes alors, la théorie de M. Mulder comme fondée.

premiers à publier ces opinions, d'être aussi les premiers à fournir à la science des analyses rigoureuses de ces substances si souvent analysées. »

Et M. Dumas, toujours si respectueux des droits d'autrui, qui a sans cesse reconnu et loué les efforts des autres avec une générosité qui ne s'est jamais démentie, — je saisis avec bonheur et empressement l'occasion de le proclamer, — n'a pas manqué de rappeler ce que l'on doit à MM. Prévost et Le Royer, à M. Mulder, touchant l'opinion que l'albumine, fabriquée par les végétaux, passe de là dans les animaux. « M. Mulder, dit-il, s'appuyant simplement sur l'identité de composition qu'il venait de reconnaître entre l'albumine végétale et l'albumine animale, n'hésite pas à conclure que l'albumine des animaux herbivores provient des plantes qui leur servent de nourriture. »

Les analyses qui sont publiées dans le mémoire de MM. Dumas et Cahours sont celles : de la fibrine du sang de plusieurs animaux herbivores et carnivores ou de l'homme, et de la fibrine de la farine; de l'albumine du sérum d'herbivores et d'homme, du blanc d'œuf et de la farine; de la caséine du lait d'herbivores et de femme, et de celle que l'on extrait du gluten ou de certains sangs pathologiques; de la glutine; de la vitelline; de la légumine des pois, des lentilles, des haricots, des amandes, des amandes de prunes et d'abricots, des noisettes et de moutarde blanche.

Il importe de résumer les conclusions du mémoire pour ce qui regarde les résultats de l'analyse élémentaire concernant l'*unité substantielle* ou la *pluralité spécifique*.

1° L'albumine possède la même composition dans tous les animaux et à plus forte raison dans tous les liquides d'un même animal. L'albumine végétale ne diffère en rien de l'albumine animale, *sous le rapport de la composition élémentaire;* seulement elle n'est pas accompagnée de soude libre, comme c'est ordinairement le cas pour l'albumine animale.

2° La caséine des mammifères herbivores s'est montrée tou-

jours douée d'une composition semblable et de propriétés à peu près identiques. Le lait de femme fournit une caséine de composition semblable à celle des herbivores, mais elle possède des propriétés telles, qu'on trouvera peut-être nécessaire d'établir une distinction entre ces corps. Dans le sang de bœuf, il existe une matière qui semble se confondre avec la caséine, tant par la composition que par les propriétés. La farine des céréales renferme une substance qu'on est disposé à ranger avec la caséine, car elle en offre la composition élémentaire et les propriétés les plus essentielles.

Et, à l'occasion de la caséine, s'est posée, pour la première fois, la question d'isomérie dans les matières albuminoïdes. Voici textuellement le passage : « Du reste, la caséine du lait des herbivores, celle du lait des femmes, la caséine du sang et de la farine, possèdent exactement la même composition. Ce sont certainement deux substances isomériques. » Il est impossible de ne pas remarquer avec quelle prudence ces conclusions sont présentées et rédigées. En premier lieu, c'est *sous le rapport de la composition élémentaire* que l'albumine végétale ne diffère en rien de l'albumine animale : elles peuvent donc différer sous d'autres rapports. La *caséine du sang semble se confondre* avec la vraie caséine, mais elle n'est pas confondue; de même, en dehors de la composition élémentaire, la caséine du lait de femme est soigneusement distinguée de la caséine du lait d'herbivores. Bref, les auteurs des analyses leur accordent ce qui convient, mais, lors même qu'il y a identité de composition, ils se gardent bien de conclure à l'identité substantielle; sur quoi nous reviendrons.

3° Si la caséine est isomérique avec l'albumine quant à l'identité de composition centésimale, il n'en est pas de même de la légumine, qui, pourtant, a été signalée par Proust, Vogel, Liebig et par d'autres chimistes, comme identique avec la caséine animale. Cette matière renferme, sans aucun doute, plus d'azote et moins de carbone que la caséine animale et que la véritable caséine végétale.

Il m'est impossible, car j'aurai à y insister à mon tour, de ne pas signaler les réflexions que suggère l'étude de cette substance. Les auteurs du mémoire constatent d'abord que sa composition la rapproche de la gélatine, mais qu'elle ne peut pas être confondue avec elle, ce qui est évident, quand on ne s'en tient pas à l'analyse élémentaire. D'un autre côté, tout porte à croire, disent-ils, qu'elle consiste en un mélange ou une combinaison de caséine ou d'albumine avec un autre produit; mais comme ce mélange se fait en proportions qui semblent constantes, il ne peut y avoir aucun inconvénient à lui conserver le nom de légumine.

4° La fibrine, tant celle du sang que celle des plantes, contient toujours plus d'azote et moins de carbone que l'albumine et la caséine[1]. Il résulte de l'ensemble des propriétés de la fibrine que cette substance renferme une grande quantité d'un produit identique avec l'albumine ou la caséine, qu'elle cède ce produit à l'action de l'acide chlorhydrique faible, et que, conséquemment, elle se comporte, à l'égard du suc gastrique, tout comme la caséine et l'albumine. En résumé, la fibrine n'est point un principe immédiat; sur quoi il y aura à revenir pour mettre le fait hors de doute.

5° Indépendamment de ces quatre produits types et principaux, il en est deux qui s'en rapprochent par leur manière d'agir avec l'acide chlorhydrique, au point de se confondre avec eux dans un même groupe, quoique leurs propriétés soient, au premier abord, tout à fait distinctes : la glutine et la vitelline.

Bref, MM. Dumas et Cahours ont considéré quatre matières albuminoïdes essentielles comme établissant le lien entre les végétaux et les animaux : l'albumine, la caséine, la fibrine et la légumine, admettant d'ailleurs la notion d'isomérie et la possibilité de l'existence d'espèces différentes à côté de chaque espèce principale.

[1] *Comptes rendus*, t. XIV, p. 961 (1842).

Après la publication de ce travail si considérable, il semblait devoir rester démontré et acquis à la science, de par l'analyse élémentaire et un ensemble d'autres propriétés, l'analogie de nature et non pas l'identité spécifique des principaux membres du groupe albuminoïde.

Il n'en devait pas être ainsi.

II

En 1837, M. Mulder préludait à l'édification de la théorie particulière qui fait de toutes les matières albuminoïdes des combinaisons de *protéine* avec des quantités variables de soufre, de soufre et de phosphore, ou des groupes imaginaires SNH^2, PNH^2.

Le point de départ des recherches de M. Mulder est précisément le fait qui avait frappé depuis longtemps les chimistes, que Lavoisier a expressément signalé : la présence du soufre dans les matières animales alors connues.

La conception de M. Mulder, qui avait paru si expérimentale, si simple et si nette que MM. Dumas et Cahours eux-mêmes s'en sont préoccupés, n'a plus qu'une importance rétrospective, surtout par les erreurs que, contre les prévisions de son auteur, elle a enfantées. Au fond, il n'y a pas un corps défini qui mérite ce nom, et l'on paraît avoir démontré que la protéine, préparée selon les prescriptions de M. Mulder, est encore sulfurée. Les répliques de M. Mulder aux objections qui ont été faites à sa théorie ont semblé donner raison à ceux qui soutenaient que sa protéine n'était point exempte de soufre. Les travaux du savant hollandais n'en ont pas moins appelé l'attention soutenue des chimistes sur ce grave sujet des albuminoïdes. Ils ont provoqué l'exécution d'un grand nombre d'analyses ayant le dosage du soufre pour but, et le contrôle qu'il nécessitait par de nouvelles analyses élémentaires. M. Liebig[1] s'est servi de ces analyses et, prenant les résultats

[1] *Jahresbericht von J. Liebig und Herrmann Kopp für 1851,* et *Gmelin's Handbuch, Organische Chemie,* t. IV, p. 2201.

moyens de celles qu'il jugeait les meilleures, les calculant en les rapportant au soufre, il a donné les formules suivantes pour les composés qu'il croyait les mieux définis :

Albumine du sang..................	$C^{216} H^{169} Az^{27} S^{2} O^{68}$
Albumine de la chair................	
Fibrine de la chair (syntonine, musculine)	
Albumine du blanc d'œuf...............	$C^{216} H^{169} Az^{27} S^{3} O^{68}$
Caséine...........................	$C^{288} H^{228} Az^{36} S^{2} O^{90}$
Fibrine du sang,....................	$C^{298} H^{228} Az^{40} S^{2} O^{92}$
Substances collagènes................	$C^{82} H^{67} Az^{13} O^{32}$
Chondrine.........................	$C^{72} H^{59} Az^{9} O^{32}$

L'auteur de ces calculs donna, en outre, des représentations hypothétiques de la constitution de ces matières, desquelles il ressort, comme de ces formules, qu'il en regardait quelques-unes comme isomériques, d'autres comme de véritables espèces. Si cette conclusion ne ressort pas de ces représentations, c'est qu'elles n'ont pas de sens. Comment se fait-il qu'on lui prête aujourd'hui une manière de voir diamétralement opposée?

III

Les expériences de M. Mulder ont conduit leur auteur à émettre cette idée, admise par plusieurs comme fondée en fait, que la protéine compose, presque à elle seule, les différents principes albuminoïdes, ceux-ci ne différant entre eux que par des proportions variées de soufre, ou de soufre et de phosphore. Mais l'hypothèse de M. Mulder, qui plaçait dans un composé 400 et même 600 équivalents de carbone, laissait au moins subsister la notion d'espèce et ne concluait pas à l'identité.

Peu à peu, soit en conformité avec la manière de voir de M. Mulder, soit d'une autre façon, l'obstacle a été franchi, et l'on a fini par ne plus admettre qu'une substance organique unique dans toutes les matières albuminoïdes.

L'un des premiers, M. Bouchardat, l'année même où paraissait le mémoire de MM. Dumas et Cahours, le jour même où M. Dumas communiquait à l'Académie les résultats de leurs analyses, s'était occupé de l'étude de quelques matières animales, et les publiait en concluant à l'identité.

Biot avait constaté que la solution de l'albumine dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. M. Bouchardat, rappelant ce fait, constate non seulement que les substances qu'il étudie possèdent la même propriété, mais sont douées du même pouvoir rotatoire, ce qui le conduit à conclure à l'identité substantielle de ces matières. Voici comment :

Selon M. Bouchardat dans les conclusions de son mémoire[1], la fibrine est composée de trois principes immédiats, en proportions variables : une matière identique avec l'albumine pure, non coagulée, qu'il nomme *albuminose*. Dans la fibrine, cette albuminose liquide est emprisonnée dans le réseau du tissu composé de *gélatine* et d'un principe présentant toutes les propriétés de la formation épidermique. Notons que l'albuminose serait ce que l'acide chlorhydrique très affaibli enlève à la fibrine. Cette solution acide a un certain pouvoir rotatoire que M. Bouchardat n'exprime pas par un nombre.

M. Bouchardat fit voir que l'acide chlorhydrique très affaibli dissout également le gluten, et trouva que la solution se comporte absolument comme la solution d'albuminose et possède le même pouvoir rotatoire.

L'auteur trouve en outre que le blanc d'œuf et le sérum du sang, délayés dans l'acide chlorhydrique, pareillement étendu à 1 ou 2 millièmes, « exercent sur la lumière polarisée la même déviation à gauche; » et que la caséine en solution chlorhydrique possède également les caractères de la solution d'albuminose.

La conclusion générale à laquelle aboutit M. Bouchardat est que : « Le principe fondamental que l'on trouve dans l'albumine de

[1] *Comptes rendus*, t. XIV, p. 961 (1842).

l'œuf, dans le sérum du sang, dans le gluten des céréales, dans le caséum du lait des animaux, est toujours identique : c'est l'albuminose, mélangée ou combinée, soit avec des matières terreuses, phosphate de chaux et de magnésie, soit avec des sels alcalins, soit avec des matières grasses qui en masquent les propriétés essentielles... Vient-on, par une proportion vraiment inappréciable d'acide, à détruire cette combinaison éphémère, la solution d'albuminose se présente alors avec des propriétés identiques : réactions chimiques exactement pareilles, action sur la lumière polarisée s'exerçant dans le même sens, déviation à gauche constante et dont l'énergie, toutes choses égales d'ailleurs, est proportionnelle à la quantité pondérale de matière dissoute. »

Ainsi, d'après M. Bouchardat, l'identité de nature découle de l'identité de réactions chimiques et de pouvoir rotatoire.

Plus tard, M. Baudrimont écrit [1] : « Tous les corps du groupe des protés (protéine, albumine, caséine, fibrine, légumine, gluten, diastase, synaptase, myrosine) ont sensiblement la même composition ultime, lorsque l'on ne considère que les éléments organiques qui les constituent. Mais ils diffèrent les uns des autres par la présence de diverses matières qui les imprègnent et qui en modifient les propriétés. Ces matières sont du soufre, du phosphore et quelques sels : phosphates calcaires et sels à base de soude. La présence de ces sels en proportions variables fait que certains produits paraissent solubles ou insolubles dans l'eau... » Si la protéine « avait été réellement obtenue à l'état de pureté et si les relations avec les autres corps du même groupe avaient été plus étudiées au point de vue des matières minérales qu'ils renferment, il suffirait d'en tracer l'histoire et de faire connaître les modifications qu'elle éprouve selon les circonstances où elle se trouve, pour décrire d'une manière suffisante tous les corps du groupe des protés, car elle est la matière organique fondamentale qui les représente. »

[1] *Traité de chimie générale et expérimentale*, t. II, p. 874 (1846).

Bref, pour M. Baudrimont comme pour M. Bouchardat, il n'y a qu'une seule matière albuminoïde : ses propriétés se modifient, au point de vue de la solubilité ou autrement, par l'admission, l'imprégnation, la combinaison éphémère, en proportions variables, de matières minérales variées. Et cette opinion singulière ira en s'étendant; et les différences spécifiques des substances les plus dissemblables iront, théoriquement, en s'effaçant de plus en plus pour aboutir à l'identité absolue.

Le chimiste qui a le plus contribué à faire prévaloir cette opinion, qui me paraît si étrange, est M. Lieberkühn. En effet, quelques années plus tard [1], par un grand nombre d'analyses, il se proposa de fixer non seulement la composition, mais l'équivalent de l'albumine. L'analyse du blanc d'œuf de cet auteur se confond avec celles de MM. Dumas et Cahours. L'albuminate de potasse, préparé avec le blanc d'œuf, d'après ces analyses, a pour formule :

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}, KO,$$

et l'albumine séparée de la combinaison potassique :

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}.$$

Cette dernière formule, à 1/3 d'équivalent d'hydrogène et 2/3 d'équivalent d'oxygène près en moins, est le tiers de la formule de M. Liebig. Il y aura lieu de revenir sur ce sujet pour critiquer cette formule. Mais, en outre, M. Lieberkühn a admis, comme conséquence de ses recherches, que l'albuminate de potasse se comporte, à l'égard des dissolvants et des réactifs, exactement comme la caséine soluble (Caseïn-Alkali) du lait. Non seulement la caséine est de l'albuminate alcalin, mais il en est de même de l'albumine du sérum et de la globuline cristallinienne (« dasselbe gilt auch vom Natronalbuminat des Blutes und dem Globulin-Natron der Krystallinse »).

[1] *Jahresbericth von J. Liebig und H. Kopp für 1852*, p. 692.

D'où il suit que la matière organique est la même dans ces divers produits ou sels, comme l'acide tartrique est le même dans les tartrates, quelle que soit la base.

Charles Gerhardt[1] a adopté cette manière de voir, et il en a accentué les conséquences.

« . . . La composition des matières albuminoïdes est fort complexe, dit-il; elle semble être la même pour toutes . . . Si l'on considère que ces matières se comportent *identiquement* de la même manière sous l'influence des agents de transformation, on est conduit à attribuer à des impuretés les différences, souvent légères, qu'on rencontre dans les résultats des analyses. »

C'était se prononcer bien légèrement! Après ce début, on n'est plus étonné de ce qui suit.

Après avoir cité les expériences de M. Bouchardat, celles de Denis sur la solubilité de la fibrine dans certains sels à base d'alcali et la coagulabilité de la solution, il s'appuie sur ce que MM. Scherer et Lieberkühn ont communiqué, au moyen des alcalis caustiques, les caractères de la caséine soluble à la fibrine et à l'albumine, pour s'écrier: « Tous ces faits autorisent à penser que les matières albuminoïdes possèdent non seulement la même composition, mais encore la même constitution chimique, et qu'elles ne diffèrent que par leur état physique ou par la nature des substances minérales avec lesquelles elles sont combinées dans les parties organisées. » Après quoi, donnant à sa pensée plus de précision, Ch. Gerhardt ajoute : « Il y aurait donc *un principe unique,* un acide faible, qui tantôt soluble, tantôt insoluble (à la manière de l'acide tartrique anhydre, du chloral, des différentes modifications de l'aldéhyde, etc.), constituerait l'albumine, la caséine, la fibrine, suivant qu'il serait ou non combiné avec des alcalis ou mélangés avec des sels étrangers. Si l'on conserve à ce principe le nom d'albumine, on peut dire que le blanc d'œuf et le sérum, solubles et coagulables par la chaleur, sont formés de

[1] *Traité de chimie organique,* t. IV, p. 432 (1856).

bialbuminate de soude; que la caséine du lait, soluble et incoagulable par la chaleur, représente de l'albuminate neutre de potasse, et que la fibrine est l'albumine insoluble ou coagulée plus ou moins mélangée de phosphates terreux..... M. Liebig a particulièrement insisté sur l'identité de composition de ces matières; quelques auteurs la révoquent encore en doute; je ne pense pas cependant que leurs objections, puisées uniquement dans les résultats de l'analyse élémentaire, soient fondées. »

Et, il faut bien en convenir, les observations de M. Bouchardat, qui attribuent le même pouvoir rotatoire à tous ces corps, rendent, jusqu'à un certain point, excusable la manière franche et nette dont se prononce Ch. Gerhardt.

Quoi qu'il en soit, malgré de nouvelles expériences qui infirment cette manière de voir, l'erreur se propage de plus en plus. Je crois avoir cité assez d'opinions dans le même sens et qui s'accentuent; j'allongerais sans utilité cette introduction si je citais tous les auteurs qui ont adopté l'hypothèse de MM. Bouchardat, Baudrimont, Scherer, Lieberkühn, Ch. Gerhardt. Mais je ne peux pas me dispenser de citer l'opinion actuellement régnante, telle que l'a formulée, dans deux articles de Dictionnaires, un chimiste qui fait autorité à l'égard des matières albuminoïdes.

IV

Voici comment s'exprime M. P. Schützenberger [1] : « Les différences signalées, tant au point de vue de la composition qu'à celui des propriétés, sont souvent si faibles, qu'on est vraiment embarrassé pour se faire une opinion sur la valeur réelle des divisions (que l'on fait dans le groupement des matières albuminoïdes).

« Les expériences récentes tendent à diminuer le nombre de ces corps. Ainsi, M. Vindschgau a démontré l'identité *de la globuline du cristallin et de l'albumine.* La distinction entre la caséine et

[1] *Dictionnaire de chimie* de M. Wurtz (1874) et *Dictionnaire encyclopédique des Sciences médicales :* art. *Albumine* et *Albuminoïdes.*

la légumine ne repose que sur de petits écarts dans les résultats analytiques.

« M. Vindschgau a démontré que les différences (signalées entre l'albumine et la globuline du cristallin) ne sont qu'apparentes et tiennent à la nature des substances étrangères mélangées ou combinées.

« Les travaux de Scherer, Lieberkühn, Skrzceczka, Rollet, conduisent à identifier la caséine du lait et l'albuminate de potasse et de soude.

« La distinction établie entre la caséine et la légumine n'est fondée que sur les résultats analytiques de MM. Dumas et Cahours, tandis que ceux de Scherer rapprochent les deux substances, même au point de vue de la composition.

« Les matières protéiques sont tantôt solubles, tantôt insolubles dans l'eau ; mais souvent la solubilité n'est qu'apparente et dépend des alcalis, des acides ou des sels mélangés ou combinés.

« Il résulte de la comparaison de ces nombres (composition élémentaire centésimale de l'albumine, de la caséine, de la légumine, de la fibrine, de l'hématocristalline, de l'épidermose, de l'osséine) que les matières protéiques sont probablement isomères et représentent, lorsqu'elles ne sont pas identiques, des modifications allotropiques d'un seul et même corps. . . Cette idée a été mise en avant et soutenue par M. J. de Liebig ; elle commence à être définitivement admise.

« Selon Davy, Scherer, Wittich, l'albumine pure serait insoluble et se comporterait comme un oxyde indifférent, susceptible de former avec les acides ou les bases et même les sels des composés soluble dans l'eau pure, mais insolubles dans un excès d'alcali. Dans cette manière de voir, *qui mérite d'être prise en sérieuse considération,* l'albumine soluble de M. Wurtz ne serait qu'une combinaison acétique.

« La vitelline n'est probablement qu'un mélange d'albumine et de caséine. »

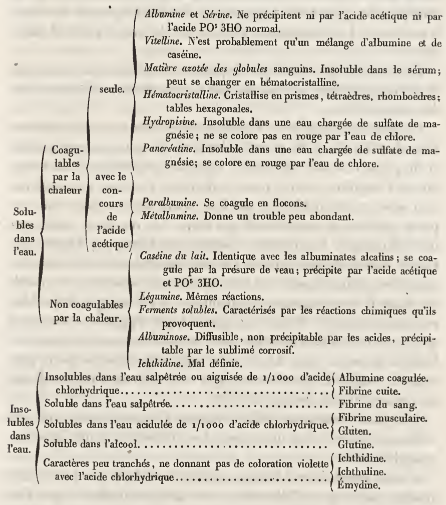
Cette dernière opinion est celle de Lehmann, qui avait dit : « Das sogenannte Vitellin ist ein Gemeng von Eiweis und Caseïn. » Quant à la partie insoluble du jaune, le même physiologiste la considérait comme étant de la caséine dépourvue d'alcali (alkalifreies Caseïn), mais riche en phosphate de chaux. Vraiment, il suffit qu'une opinion naisse en Allemagne pour que M. Schützenberger la patronne aussitôt, sans même la soumettre à l'examen !

« Il est établi maintenant, dit encore M. Schützenberger, que la caséine et l'albuminate neutre de soude ne forment qu'un seul et même corps. »

« *Légumine*. Mêmes réactions que la caséine. »

De cet ensemble d'opinions, quelquefois incohérentes, il ressort que la caséine, l'albumine du blanc d'œuf, l'albumine du sang, la globuline, la légumine, la vitelline, la fibrine, la syntonine, etc., contiennent la même substance organique. Et pour donner une idée du genre de caractères sur lesquels on fonde les différences, quand on en aperçoit, je reproduis ici le tableau suivant, qui est extrait du Dictionnaire de M. Wurtz.

TABLEAU DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES SELON M. P. SCHÜTZENBERGER.



- **Solubles dans l'eau.**
  - **Coagulables par la chaleur**
    - **seule.**
      - *Albumine* et *Sérine*. Ne précipitent ni par l'acide acétique ni par l'acide $PO^5\,3HO$ normal.
      - *Vitelline*. N'est probablement qu'un mélange d'albumine et de caséine.
      - *Matière azotée des globules* sanguins. Insoluble dans le sérum; peut se changer en hématocristalline.
      - *Hématocristalline*. Cristallise en prismes, tétraèdres, rhomboèdres; tables hexagonales.
      - *Hydropisine*. Insoluble dans une eau chargée de sulfate de magnésie; ne se colore pas en rouge par l'eau de chlore.
      - *Pancréatine*. Insoluble dans une eau chargée de sulfate de magnésie; se colore en rouge par l'eau de chlore.
    - **avec le concours de l'acide acétique**
      - *Paralbumine*. Se coagule en flocons.
      - *Métalbumine*. Donne un trouble peu abondant.
  - **Non coagulables par la chaleur.**
    - *Caséine du lait*. Identique avec les albuminates alcalins; se coagule par la présure de veau; précipite par l'acide acétique et $PO^5\,3HO$.
    - *Légumine*. Mêmes réactions.
    - *Ferments solubles*. Caractérisés par les réactions chimiques qu'ils provoquent.
    - *Albuminose*. Diffusible, non précipitable par les acides, précipitable par le sublimé corrosif.
    - *Ichthidine*. Mal définie.

Insolubles dans l'eau.	
Insolubles dans l'eau salpêtrée ou aiguisée de 1/1000 d'acide chlorhydrique........	Albumine coagulée. Fibrine cuite.
Soluble dans l'eau salpêtrée........	Fibrine du sang.
Solubles dans l'eau acidulée de 1/1000 d'acide chlorhydrique.	Fibrine musculaire. Gluten.
Soluble dans l'alcool........	Glutine.
Caractères peu tranchés, ne donnant pas de coloration violette avec l'acide chlorhydrique........	Ichthidine. Ichthuline. Émydine.

Mais au milieu de cette infinité d'affirmations il y a des variations. Selon M. Eichwald, « les diverses matières albuminoïdes sont composées d'une seule et même substance, mais modifiées par des combinaisons avec des matières colloïdes et cristalloïdes. L'albumine du sang, par exemple, serait une combinaison d'albu-

mine et de sel marin : par l'action prolongée de l'eau, elle se précipite à l'état colloïde (syntonine) ou à l'état coagulé. La précipitation par la chaleur s'expliquerait par la décomposition de la combinaison, plus facile à chaud qu'à froid [1]. D'après M. Soxhlet, la caséine et les albuminates alcalins ont le même pouvoir rotatoire [2].

Ce n'est pas pourtant que l'opinion si aisément acceptée par M. Schützenberger, et avant lui par Ch. Gerhardt, n'ait rencontré des contradicteurs.

Les recherches de MM. Valenciennes et Fremy sur les matières albuminoïdes des œufs de raie, des œufs de poissons cyprinoïdes et du jaune des œufs de tortue, l'ichthine, l'ichthidine, l'ichthuline et l'émydine, sont à peine indiquées. Pourtant ces matières sont assez remarquables, et par leur composition élémentaire, et parce qu'elles ne manifestent pas l'une des réactions ordinaires de l'albumine : la coloration violette ou bleue par l'action de l'acide chlorhydrique fumant. On néglige également les observations des mêmes savants sur les matières albuminoïdes du cristallin dans la série animale. Cependant, il eût été juste de faire remarquer que M. Fremy n'a pas adopté l'opinion commune; qu'il a maintenu que les corps que l'on confond sous le nom d'albumine peuvent, sans doute, être isomériques, mais qu'ils possèdent, malgré de grandes analogies, des caractères distinctifs qui ne permettent pas de les confondre.

Et, plus récemment, MM. Millon et Commaille ont tenté de remonter le courant et de trouver des différences là où l'on cherchait l'identité [3].

J'aurai terminé cet historique quand j'aurai dit que l'on a confondu, sous le nom d'albumine, une foule de substances que l'on rencontre dans les états pathologiques les plus divers. Cependant, on a été obligé d'en distinguer au moins des variétés. C'est ainsi

[1] *Bulletin de la Société chimique*, t. XX, p. 414.
[2] *Ibid.*, p. 415.
[3] *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1539 et ailleurs.

que M. Scherer a nommé *métalbumine* la substance qu'il a extraite d'un liquide de paracenthèse; M. Fremy avait appliqué la même dénomination à l'une des albumines du cristallin de bœuf. M. Scherer a nommé *paralbumine* la substance extraite par lui du liquide d'une hydropisie de l'ovaire [1].

Ce tableau de l'opinion des chimistes ne les refléterait pas toutes, si je ne signalais, en l'inscrivant ici, la manière de voir que voici, laquelle se distingue, assurément, de toutes les autres par son originalité : « Les substances albuminoïdes... dit l'auteur, ne constituent pas, à proprement parler, des espèces chimiques; ce sont des organes ou des débris d'organes dont l'histoire devrait appartenir à la biologie plutôt qu'à la chimie » [2].

V

Il est visible, maintenant, que le courant qui emporte la plupart des chimistes, surtout ceux de l'école qui prétend à la domination, est, même à l'égard des matières albuminoïdes, essentiellement systématique. Or, ce qui caractérise et domine l'esprit de système, c'est la tendance à violenter la nature et les faits, pour les faire entrer dans un cadre où prédominent les illusions d'un jugement prématuré. On a beau rappeler, comme Berzélius le faisait déjà en 1840, à propos des recherches de M. Franz Simon (sur la composition du sang), qui prétendait démontrer que la globuline était le même corps que la caséine, que « l'on commettrait une erreur grossière en envisageant comme identiques des corps tels que la fibrine, l'albumine, la caséine, la cristalline, la globuline, qui ont pour ainsi dire la même composition. Il faut au contraire, disait l'illustre savant, concentrer tous nos efforts pour tâcher de découvrir et de déterminer leurs différences, même les plus minimes, de manière à ce qu'ils soient bien caractérisés et qu'on puisse sans difficulté les reconnaître partout où on les ren-

[1] *Jahresbericht von J. Liebig und H. Kopp für 1851*, p. 579.

[2] A. Naquet, *Principes de chimie fondés sur les théories modernes* (1867).

contre. Il n'est point dit, ajoutait-il, que deux corps qui partagent une même propriété doivent être le même corps. On a tort de les considérer comme identiques quand ils diffèrent par *une seule propriété;* et il conclut, avec sa grande autorité, que c'est un principe faux de vouloir conclure à l'identité de corps qui présentent certaines analogies dans leurs propriétés; de cette manière on nuit plus à la Science que lorsqu'on envisage comme différents des corps qui, dans la suite, n'en ferait qu'un seul... On apporte ainsi dans la Science des erreurs qu'on adopte sur paroles, qui peuvent se conserver peut-être fort longtemps, et qui exigent ensuite des travaux très pénibles pour les redresser partout où elles se sont introduites[1]. »

C'est ce qui est arrivé; et il y a obligation, pour celui qui s'occupe sérieusement de cette étude, de prouver, par tous les moyens, qu'il y a diversité et pluralité où l'on n'aperçoit qu'identité et unité. Oui, il y a nécessité de remonter le courant et de reconnaître que les anciens, nos maîtres, avaient vu juste quand ils distinguaient plusieurs espèces de matières animales que nous nommons *albuminoïdes;* et ce mot, qui exprime la similitude de nature avec l'albumine, une apparence, est très bien choisi : il est la négation de l'identité substantielle.

Certes, ce n'est pas une illusion : les efforts de MM. Dumas et Cahours tendaient à faire ce que Berzélius conseillait. Sans doute, Berzélius a commis, pour sa part, des erreurs dans l'étude des matières animales : c'était la faute de sa méthode, s'il a confondu comme semblables des corps différents et s'il n'en a pas distingué d'autres; l'illustre chimiste a accordé une importance exagérée à la coagulation. L'analyse élémentaire, entre les mains de MM. Dumas et Cahours, a nettement établi qu'il y a plusieurs espèces irréductibles de matières albuminoïdes. Mais l'analyse élémentaire ne pourra conduire à des résultats définitifs que lorsqu'on possédera une connaissance suffisante de ces matières, fondée sur des

[1] Berzélius. *Rapport annuel sur les progrès des sciences physiques et chimiques.* Traduit du suédois par M. Plantamour. 1841, p. 317.

caractères moins contingents que ceux qu'on a invoqués jusqu'ici. Si les analyses de MM. Dumas et Cahours sont reprises un jour, en s'inspirant de la rigueur et de la précision qu'ils y ont apportées, et si l'on trouve quelque différence, cela ne tiendra pas à leur méthode, mais à ce que, dans deux cas, comme tout le monde alors et encore aujourd'hui, ils ont opéré sur des mélanges : l'état de la science a fait que l'on a dû considérer comme incomplexe ce qui est réellement et peut-être nécessairement très composé.

VI

Comme au siècle dernier, les matières animales azotées sont divisées en deux groupes : les albuminoïdes proprement dits et les matières collagènes. Ce sont là, en effet, deux groupes parfaitement naturels : ils doivent être conservés. Mais il y aura lieu de se demander si les matières analogues à l'osséine, à la chondrine, n'ont pas droit d'être appelées, elles aussi, albuminoïdes, en prenant cette dénomination dans un sens très général. Quoi qu'il en soit, on ne discute pas sur la non-identité des corps du second groupe; mais, ainsi qu'il vient d'être constaté, on admet généralement que le premier groupe ne contient qu'une seule et unique substance organique, modifiée par des admissions de matières étrangères diverses. Cette manière de se rendre compte des faits est-elle fondée?

C'est pour répondre à cette question que se trouva posé, pour moi, le problème de l'*unité substantielle* ou de la *pluralité spécifique* des matières albuminoïdes. Ce problème peut-il être résolu?

Il est impossible de se le dissimuler, les difficultés sont énormes. La grande ressemblance de propriétés chimiques et quelquefois physiques; la composition centésimale très rapprochée ou identique; les modifications faciles de la solubilité et de la coagulabilité par des influences minimes; l'état colloïde; la difficulté qui en résulte de discerner les mélanges et par suite de constater l'identité de la substance sur laquelle on opère; la fonction douteuse,

jamais énergique, de corps que l'on a qualifiés de neutres: bases faibles, acides faibles : tout contribue à rendre la solution du problème fort difficile et incertaine. Je l'ai tentée pourtant.

La question me préoccupe depuis près d'un quart de siècle. Elle se trouva posée le jour où j'ai dû résumer l'état de nos connaissances concernant les matières albuminoïdes, lors de la rédaction de la thèse[1] dont j'ai parlé en commençant cette introduction.

Je relis ce travail après vingt-quatre années accomplies et, amour-propre d'auteur à part, je ne crois pas me faire d'illusion, il est resté vrai dans les faits, dans les conséquences et dans les appréciations générales.

J'y défends la thèse de la pluralité spécifique des matières albuminoïdes contre ceux qui admettaient leur unité substantielle. Je disais : « Il ne me paraît pas exact de penser que, l'albumine étant prise pour type et considérée comme un acide, le blanc d'œuf et le sérum soient du bialbuminate de soude; la caséine, de l'albuminate neutre de potasse, et la fibrine, de l'albumine insoluble plus ou moins mélangée de phosphates terreux. » Je soutenais que « cette manière de voir manque de la sanction expérimentale, quoique l'on ait tenté de transformer la fibrine en albumine et celle-ci en caséine. » Je m'efforçais de soutenir mon opinion en m'appuyant des faits alors connus. Je citais à l'appui le travail de M. Wurtz, « qui nous a appris à préparer avec l'albumine des œufs un produit qui ne contient plus de soude, qui se coagule par la chaleur et qui ne diffère du blanc d'œuf que par une solubilité mieux définie. » Je disais encore : « En admettant même que les différences souvent très notables que l'on observe dans la composition élémentaire de ces substances ne soient dues qu'à des accidents d'analyse, par suite des difficultés de purification; que, par conséquent, leur composition soit identique, j'aime mieux les considérer comme différentes et, avec M. Dumas

[1] *Essai sur les substances albuminoïdes et sur leur transformation en urée.* Thèses de la Faculté de médecine de Strasbourg, 2e série, n° 376 (1856).

(*Statique chimique des êtres organisés*), comparer la fibrine au ligneux, l'albumine à la fécule et la caséine à la dextrine. » J'ai développé cette idée dans la thèse; nous verrons dans le cours de ce mémoire en quoi elle peut avoir quelque chose de fondé.

Je concluais comme ceci : « C'est dans l'ensemble de leur composition élémentaire et de leurs propriétés qu'il faut envisager les matières albuminoïdes; alors, tout en remarquant des analogies frappantes, on trouvera aussi des motifs suffisants pour ne point les confondre. »

Pénétré de la vérité des observations de Berzélius que j'ai rapportées plus haut, convaincu par la lecture des travaux de M. Dumas, j'ai compris toute l'importance de la remarque suivante que venait de faire Biot : « L'identité de dénomination, disait-il, ne peut être légitimement appliquée qu'à des substances dont tous les caractères chimiques, physiques, cristallographiques, actuellement observables, ont été constatés identiques entre eux. Hors de cette règle, il n'y a que confusion. »

Mais les matières albuminoïdes sont, de leur nature, malgré une ou deux exceptions remarquables, essentiellement incristallisables. Et je me souviens qu'à Strasbourg, un savant chimiste, me voyant m'acharner à l'étude de composés incristallisables, la pyroxyline, le ligneux, la fécule, la gomme, etc., me dit un jour : « Que faites-vous là? Vous n'arriverez à rien; ces matières ne cristallisent pas! » Je répondis à mon savant interlocuteur, dont les travaux chimiques ont été si splendidement illuminés par la cristallographie, que les corps objets de mes recherches n'en étaient que plus intéressants; qu'ils méritaient d'autant plus qu'on s'occupât sérieusement d'eux que, par leur destination, ils avaient plus d'importance! Ne sont-ils pas le support de la vie? Je me souvenais des efforts de M. Dumas et de la belle et grande loi que l'étude des matières albuminoïdes lui avait permis de formuler!

Il fallait, en dehors de la propriété de cristalliser, trouver des moyens d'analyse et de purification suffisamment exacts; il fallait, de plus, trouver un moyen de s'assurer de l'identité de la matière

obtenue et de l'homogénéité de la substance à analyser. Il me parut que l'étude persévérante des propriétés optiques et l'application soutenue de la détermination des pouvoirs rotatoires conduiraient au but. Dans ma thèse je disais :

« Il y a longtemps déjà, M. Biot a montré que l'albumine était lévogyre ; eh bien ! pour prouver que les albuminoïdes représentent autant de substances identiques ou différentes, il faudrait démontrer que, *dans les mêmes circonstances,* la fibrine, l'albumine, la caséine et leurs variétés possèdent le même pouvoir rotatoire, avec un ensemble d'autres propriétés communes; ou bien que leurs pouvoirs rotatoires sont différents, ce qui coïnciderait avec les propriétés diverses qu'on leur reconnaît déjà. M. Bouchardat nous promet cette étude des pouvoirs rotatoires des albuminoïdes. Mais en attendant que ce travail d'ensemble, qui conduira à la solution du problème, soit fait, mieux vaut encore supposer que tous les produits désignés sous le nom collectif d'*albuminoïdes* sont différents, que de venir hâtivement les considérer comme une même substance; surtout quand on sait combien ensuite il en coûte de pénibles travaux pour démontrer qu'on s'était trompé. »

Il n'est peut-être pas inutile de m'expliquer et de donner plus de développement à ces pensées.

Il semble résulter, des recherches déjà citées de M. Bouchardat, que l'albumine, celle du blanc d'œuf comme du sérum sanguin, la fibrine, le gluten et la caséine, en solution chlorhydrique, sont doués du même pouvoir rotatoire. J'imaginais que le savant professeur reviendrait sur ce sujet et qu'il n'avait donné ses résultats que pour prendre date : c'est pour cela que j'ai formulé le *desideratum* que je viens de rappeler.

Je suppose, en effet, comme cela ressort des déclarations des partisans de l'*unité substantielle,* que l'albumine, ou telle autre substance analogue, étant prise pour type, les autres matières albuminoïdes soient cette albumine plus ou moins combinée, mélangée,

compénétrée avec des matières minérales (bases, acides ou sels) naturellement inactives, c'est-à-dire dépourvues de pouvoir rotatoire. La combinaison et, à plus forte raison, la compénétration et le mélange ne devront pas, ne pourront pas altérer le groupement chimique de la matière organique albumineuse active, et, par suite, la nature même de cette matière, absolument comme la combinaison ou le mélange des mêmes matériaux avec le sucre, le glucose ou l'un quelconque des acides tartriques, ne touchent en aucune façon au groupement chimique de ce sucre ou de cet acide tartrique. Sans doute, le pouvoir rotatoire pourra varier avec la nature de la substance inactive qui est ajoutée à la matière active, comme il peut varier avec la nature du dissolvant de cette matière et suivant certaines circonstances de dilution et de température. Mais si l'on parvient à isoler la matière active de la combinaison ou du mélange qui la contient, on la retrouve avec son pouvoir initial propre et ses variations, si, comme le glucose, elle possède cette variabilité. Voici deux exemples qui feront mieux comprendre ma pensée. Supposons que l'on prenne le pouvoir rotatoire de la fécule dans une solution de potasse caustique : on le trouvera différent, selon que la solution alcaline dissolvante sera concentrée ou étendue, mais toujours plus petit que celui de la fécule en solution aqueuse; mais, vient-on à saturer la potasse de la solution amylacée par un acide inactif, comme l'acide acétique, on retombe aussitôt sur le pouvoir rotatoire de la fécule en solution aqueuse. La fécule contracte combinaison avec l'acide nitrique et engendre deux composés définis; chacun a son pouvoir rotatoire propre. Mais, vient-on à isoler la matière amylacée de ces combinaisons par des moyens non violents, on la retrouve avec son pouvoir rotatoire initial.

C'est dans ce sens (du moins c'est ainsi que je l'ai compris) que M. Bouchardat a dit que, si l'on détruit par l'acide chlorhydrique très étendu les combinaisons de son albuminose, celle-ci se présente avec des propriétés identiques, exerçant la déviation à gauche avec une énergie proportionnelle à la quantité pondérale de ma-

tière dissoute : ce qui signifie que l'albumine, la fibrine, le gluten, la caséine, dans leur solution chlorhydrique, ont le même pouvoir rotatoire. Cela devrait être, en effet, s'il y avait unité substantielle. Nous verrons qu'il n'en est rien : quelque cause d'erreur, passée inaperçue, a dû troubler l'observation. Mais il est constant que la caséine, par exemple, isolée de ses combinaisons avec les alcalis ou les acides, de ses mélanges avec les sels, les plus variés et inactifs, se retrouve toujours douée des mêmes propriétés et du même pouvoir rotatoire (dans le même dissolvant), et ce pouvoir n'est ni celui du gluten, de la fibrine ou de l'albumine. Bref, je n'ai pas pu, pour ces substances, confirmer le système de l'unité substantielle.

VII

Les esprits difficiles pourront se demander comment on peut concilier la notion de la pluralité spécifique avec le fait que ces substances ont généralement la même composition élémentaire. J'ai déjà répondu à leur question dans une lettre qui a été insérée dans les *Comptes rendus* de l'Académie [1]. J'écrivais ceci à M. Dumas :

« Il me semble, si j'ai bien compris votre pensée, que vous n'avez jamais cessé d'admettre plusieurs espèces distinctes de matières albuminoïdes, la notion de l'espèce chimique étant conçue selon les idées de M. Chevreul. En effet, dans la *Statique chimique des êtres organisés,* vous avez dit : « La fibrine, l'albumine, le caséum, etc., présentent une analogie singulière avec le ligneux, « l'amidon et la dextrine. » Or le ligneux, l'amidon et la dextrine, quoique doués de la même composition, sont bien évidemment des espèces chimiques distinctes. » Voilà pour la composition.

Mais on insiste et l'on fait remarquer que le ligneux, l'amidon, la dextrine, sont doués de propriétés chimiques et physiques qui les différencient suffisamment et permettent de ne jamais les confondre; tandis que les matières albumineuses, par un ensemble de

[1] *Comptes rendus,* t. LXXVII, p. 1525.

propriétés très semblables, paraissent vraiment être le même corps: coagulabilité par la chaleur, par certains acides, par l'alcool; coloration violette par l'acide chlorhydrique fumant; coloration rouge par le nitrate de mercure; odeur de corne brûlée pendant leur incinération...; voilà évidemment ce qui a le plus frappé les observateurs superficiels. C'est qu'ils ne réfléchissent pas assez et ne font pas suffisamment de science comparée. On n'est pas obligé de confondre des corps qui possèdent une ou plusieurs propriétés communes! Cette pensée a été exprimée d'une façon saisissante par M. Dumas, en prenant pour exemple une classe de corps très rapprochés par plusieurs manières d'être très semblables: « On ne peut pas dire que tous les métaux sont le même métal parce que tous les métaux ont l'éclat métallique, etc. » C'est dans le même sens que les matières albuminoïdes ne sont pas la même substance, l'albumine, bien que possédant un certain nombre de propriétés identiques. On peut soutenir, au contraire, même dans l'état présent de la science, que les plus semblables diffèrent entre elles bien plus que le cobalt et le nickel, ou que le palladium et l'iridium ne diffèrent l'un de l'autre, bien que les deux premiers ou les deux seconds, comparés entre eux, aient le même équivalent et un certain nombre de propriétés communes.

Insistons encore. M. P. Schützenberger, on l'a vu plus haut, a aussi émis l'opinion suivante : « Les matières protéiques sont probablement isomères et représentent, lorsqu'elles ne sont pas identiques, des modifications allotropiques d'un seul et même corps, » et il assure que « cette idée, mise en avant et soutenue par M. J. de Liebig, commence à être définitivement admise. » Bien que M. Liebig ait trop facilement émis et soutenu des idées qui ont été reconnues fausses, celle-ci mérite d'être examinée avec attention, car il me semble qu'il y a ici quelque confusion. Il y a, en effet, plusieurs sortes d'isomérie, comme d'allotropie; de plus, on confond quelquefois l'allotropie avec l'isomérie.

Qu'il existe des matières albumineuses isomériques, cela ne saurait faire de doute après les analyses de MM. Dumas et Cahours.

Mais il est clair que cette isomérie ne découle que de l'identité apparente des rapports pondéraux de leur composition élémentaire : expérimentalement on ne sait rien de plus. Je néglige, pour l'examiner plus loin, l'hypothèse que l'isomérie dans les matières albuminoïdes soit sous la dépendance de la métamérie, et je remarque que M. Berthelot, en les rangeant dans la catégorie qu'il a appelée *Isomérie proprement dite*[1] ou *parfaite,* après avoir cité comme dernier exemple de ce genre d'isomérie la quinine et la quinidine, s'exprime comme ceci : « Des phénomènes analogues semblent rattacher par des liens d'isomérie l'albumine, la fibrine, la caséine, la vitelline, etc., c'est-à-dire les principales matières azotées d'origine animale. Toutefois, cette isomérie est plutôt probable que démontrée. En effet, si la composition centésimale de ces principes est à peu près la même, cependant il n'est pas prouvé qu'elle soit absolument identique, car l'équivalent et la formule de ces principes sont encore inconnus. » Ces réserves, que M. Berthelot a prudemment faites, M. Schützenberger aurait dû ne pas les négliger. Quoi qu'il en soit, il semble que M. Berthelot se range aussi parmi les chimistes qui admettent *l'unité substantielle,* puisque ces matières seraient entre elles comme la quinine et la quinidine.

J'ai autrefois agité ces questions[2], et, tout en admettant les faits d'isomérie et d'allotropie, que M. Berthelot confond, je les ai soigneusement distingués. *L'allotropie* est évidemment, si l'on peut s'exprimer ainsi, *l'isomérie dans les corps simples.* C'est, du moins, aux modifications de ces corps que Berzélius a appliqué ce nom. Or j'ai désigné par le même mot les modifications qu'un composé peut subir *sans cesser d'être substantiellement le même,* qu'il s'agisse de combinaisons minérales ou organiques. Mais alors apparaissent évidemment deux groupes d'allotropes. Et ces idées, appliquées aux matières albuminoïdes, feront voir que deux matières peuvent bien être *numériquement isomères,* sans être le même corps (fécule,

[1] *Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. II, p. 712 et 749.

[2] *De la circulation du carbone dans la nature et des intermédiaires de cette circulation.* Exposé d'une théorie chimique de la vie de la cellule organisée (1867).

ligneux; caséine, albumine), sans, par conséquent, être allotropes; mais que chacun pourra subir des modifications qui les laisseront isomères pour les faire allotropes. Mais ces idées pourront être plus utilement exposées à la fin de ce mémoire, quand nous connaîtrons mieux les matières albuminoïdes et quand leur pluralité spécifique sera mieux établie.

VIII

Je me propose donc de démontrer qu'il n'est pas exact de dire qu'il n'existe qu'une seule matière albuminoïde, mais, au contraire, que le nombre de ces matières peut être très grand.

J'ai toujours cru que les analyses de MM. Dumas et Cahours démontraient invinciblement la pluralité spécifique. Mais, bien que ces analyses aient nettement distingué ce qu'il fallait séparer, elles n'ont pas empêché les confusions que j'ai signalées. Il m'a paru, dès le début, que l'analyse élémentaire serait impuissante à faire la lumière, puisque l'on n'a pas pu tomber d'accord sur la question de l'identité ou de la non-identité de corps aussi dissemblables que la caséine, l'albumine et l'amandine[1], dont le carbone, d'après MM. Dumas et Cahours et d'autres chimistes, diffère de près de deux pour cent! La suite des recherches qui vont être exposées m'a fait comprendre la cause vraie des divergences dans les analyses : j'ai acquis la conviction qu'on avait généralement opéré sur des mélanges, et que l'histoire des matières albuminoïdes était à refaire.

Ces substances sont, comme par essence, incristallisables et non volatilisables. A leur égard, les moyens de purification que la cristallisation et la distillation fournissent sont inapplicables, et ceux que l'on possède manquent de contrôle : on n'a pas de caractères certains pour constater l'identité de la substance que l'on se propose d'analyser. D'autre part, les moyens de différentiation repo-

[1] M. Rochleder trouve dans la légumine plus de carbone que MM. Dumas et Cahours, et moins d'azote : je montrerai d'où vient l'erreur de M. Rochleder.

sent presque exclusivement sur un seul phénomène : la coagulation. Or, de bonne heure, je me suis assuré qu'il était par trop contingent et par suite aussi insuffisant qu'incertain. En effet, il varie avec les circonstances dans lesquelles on opère : la dilution, la présence ou l'absence de certaines substances en quantité souvent fort minimes, ainsi que le prouvent les expériences très délicates de M. Urbain sur la coagulabilité de l'albumine. La précipitation par l'alcool, elle-même, comme on le verra par la suite, est souvent en défaut : l'addition d'une petite quantité de matière étrangère peut la déterminer, sans qu'on puisse invoquer d'action chimique, puisque l'acétate neutre de soude peut suffire.

Ces particularités expliquent bien des choses. C'est un fait très digne d'attention, tandis que le courant de certaines opinions entraînait la plupart des chimistes vers la croyance à l'unité substantielle, on en voyait d'autres admettre, avec une facilité inouïe, des espèces nouvelles ou créer des dénominations particulières pour des corps qu'ils obtenaient dans des réactions peu nettes et qu'ils caractérisaient à l'aide des phénomènes de solubilité ou d'insolubilité spéciale dans certains milieux, sans s'apercevoir qu'ils opéraient généralement sur des mélanges, ou qu'ils obtenaient à l'aide de produits qui étaient eux-mêmes des mélanges.

Depuis que, dans l'*Essai sur les substances albuminoïdes*, j'ai appelé l'attention sur la nécessité d'appliquer d'une manière plus rigoureuse la détermination des pouvoirs rotatoires à l'étude de ces matières, plusieurs chimistes sont entrés dans cette voie. Il m'est impossible de citer les résultats qui ont été obtenus, soit pour les confirmer, soit pour les critiquer. Je crois qu'ayant ouvert la voie et nettement posé le problème, j'ai le droit de poursuivre mon travail sans me préoccuper outre mesure de ce qu'on a fait dans la même direction. Si j'agissais autrement, j'allongerais sans profit pour le lecteur ou pour la science un mémoire qui, par la force des choses, sera déjà bien assez long. D'ailleurs, on n'a guère déterminé le pouvoir rotatoire que de matières impures; la partie soluble du blanc d'œuf contient jusqu'à trois substances différentes;

or on a, après moi, pris le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf comme d'une albumine incomplexe, ou bien des produits mélangés que l'on prétendait en séparer par la coagulation; la fibrine a été étudiée comme constituée par un principe unique, tandis que, dans l'acception rigoureuse du mot, elle n'est pas même un principe immédiat; dans la partie soluble du jaune d'œuf il y a au moins deux substances, et il y en a jusqu'à trois dans la partie insoluble, et l'on n'y a vu que de la caséine et de l'albumine, etc.

Dans tout le cours de ces recherches, je n'ai attribué qu'une importance très secondaire au phénomène de la coagulation. Mais j'ai accordé une importance extrême à l'analyse immédiate, soit par l'emploi méthodique des dissolvants ou des précipitations par des agents incapables d'actions chimiques énergiques, me répétant sans cesse que les matières albuminoïdes, d'ailleurs si stables à certains égards et, contrairement à ce que l'on croyait, si *difficilement putréfiables* quand elles sont pures et débarrassées des éléments organisés qui les accompagnent nécessairement, sont des molécules fort complexes et fort sensibles aux hydrates alcalins; car, ainsi qu'il sera expliqué plus loin, elles sont des amides ou des composés amidés, eux-mêmes complexes. Bref, je me disais qu'il ne fallait pas les traiter brutalement, si l'on voulait les retrouver, isolées, dans l'état même où elles nous sont données par la nature. C'est pour cela que j'ai sans cesse évité les actions violentes et, souvent, l'emploi de la chaleur. J'ai toujours contrôlé mes analyses par les pouvoirs rotatoires, ne considérant une substance isolée comme pure que lorsque j'avais réussi à l'obtenir d'un pouvoir rotatoire constant, et le conservant en passant par certaines combinaisons ou dans ces combinaisons; c'est le seul criterium de certitude qui m'ait paru applicable pour des corps de ce genre.

Tous les pouvoirs rotatoires ont été rapportés à la teinte sensible ou de passage, parce que c'est de l'appareil de soleil que je me suis d'abord servi, et que c'est à cette teinte que Biot et M. Pasteur ont rapporté la plupart des déterminations qu'ils ont

faites; en un mot, parce que c'est là l'indice historique. Plus tard, je me suis servi de l'appareil à pénombre. Pour rapporter la déviation indiquée par ce dernier appareil à ce qu'elle serait pour la teinte sensible, il ne faut pas se contenter du calcul : il faut comparer le pouvoir rotatoire d'une substance connue, du sucre de canne par exemple, obtenu avec l'appareil à pénombre dont on se sert, au pouvoir rotatoire du même sucre, ou de la même substance, rapporté à la teinte sensible. On obtient ainsi un coefficient par lequel on multiplie les déviations angulaires de l'appareil à pénombre pour obtenir les déviations relatives à la teinte sensible. Il m'est arrivé de comparer ainsi plusieurs appareils à pénombre avec un même appareil de soleil : les coefficients peuvent n'être pas rigoureusement les mêmes pour différents appareils : j'ai trouvé 1,088; 1,11; 1,112; 1,115; j'ai même eu entre les mains un appareil pour lequel le coefficient était 1,15.

IX

J'ai dit qu'il fallait éviter, dans l'analyse des matières albumineuses naturelles, les actions violentes, parce qu'elles sont des amides complexes, ou des corps amidés; j'ajoute : ou des combinaisons des deux ordres d'amides que je viens de nommer. Il importe de tracer de cette manière de voir un court aperçu historique. Et d'abord, à qui est due la notion que les matières albuminoïdes sont des amides? En second lieu, à qui la notion que ce sont des amides complexes?

Au début du mémoire « Sur l'OXAMIDE, matière qui se rapproche de quelques substances animales[1] », nous lisons : « La nouvelle matière qui fait l'objet de cet écrit mériterait à peine l'attention des chimistes par ses propriétés, si son étude attentive ne m'avait conduit à établir un principe d'observation que je crois nouveau, *et qui me semble destiné à jouer un grand rôle dans l'étude des sub-*

[1] Dumas, *Annales de chimie et de physique*, t. XLIV, p. 129.

stances animales. En effet, quand on traite les substances animales par la potasse, il s'en dégage de l'ammoniaque; mais tous les chimistes savent que ce dégagement n'est pas aussi instantané que si l'on traitait un sel ammoniacal par cette base. Bien au contraire, il faut, si l'on opère sur une quantité un peu forte de matière animale, plusieurs heures d'ébullition soutenue pour chasser l'ammoniaque, même quand on a soin d'employer un grand excès de potasse concentrée. Cette circonstance permet de penser que dans les substances animales l'azote et l'hydrogène ne sont pas unis et combinés sous forme d'ammoniaque. Toutefois, ceci ne constitue pas une preuve directe, et l'on pourrait opposer à ce fait des faits non moins certains qui en atténueraient la valeur. En outre, si l'on admet que l'azote et l'hydrogène, sous une forme quelconque, préexistent dans les matières animales, et que la potasse les détermine à s'unir sous forme d'ammoniaque, on pourra encore se trouver dans l'erreur, car rien ne prouve qu'il ne s'est pas décomposé de l'eau, l'hydrogène de cette eau s'unissant à l'azote et son oxygène se combinant aux autres principes de la matière essayée. Ce point de vue tendrait à ramener le traitement des matières animales par la potasse dans la catégorie des faits connus de la saponification et de la décomposition des éthers par cet alcali, en ce sens du moins que l'eau y jouerait un rôle. Si ces questions peuvent être résolues, comme je le pense, l'histoire de la nouvelle matière que je vais faire connaître nous indiquera les moyens qui peuvent conduire à une solution nette, et nous permettra de prévoir dans quel sens cette solution sera probablement donnée. »

L'oxamide, son nom et le rapprochement que le titre du mémoire signale étaient alors (31 mai 1830) sans précédents dans la science. C'est donc à M. Dumas qu'est due la notion que les matières albuminoïdes sont des amides. Mais la science lui doit tant de découvertes de premier ordre, que les chimistes ont oublié ce détail. Je l'ignorais lorsque j'ai commencé à écrire sur ces matières. A cette époque (1856), le *Traité de chimie organique* de Ch. Gerhardt était complet; le quatrième volume venait de paraître.

Il n'y est pas dit un mot de la constitution des matières albuminoïdes : elles sont rangées dans « les corps à sérier ». A l'occasion de l'albumine et de la gélatine (t. IV, p. 439 et 508), voici ce qu'on y lit :

« M. Hunt[1] trouve qu'en ajoutant les éléments de l'ammoniaque à la formule de la cellulose ou de l'amidon, et en retranchant les éléments de l'eau, on a sensiblement la composition de la gélatine :

$$C^{12}H^{10}O^{10} + 2AzH^3 = 6HO + \underset{\text{Gélatine.}}{C^{12}H^{10}Az^2O^4}.$$

Comme la gélatine renferme une petite quantité de soufre, il y aurait, dans la formule précédente, à substituer cet élément à une proportion équivalente d'oxygène. Cependant, l'azote calculé est bien plus élevé que l'azote trouvé. » Pour la portion de matière que l'on suppose non sulfurée dans l'albumine, on donne l'équation suivante :

$$2C^{12}H^{10}O^{10} + 3AzH^3 - 12HO = C^{24}H^{17}Az^3O^8.$$

Et c'est tout : pas un mot de rapprochement avec les amides, dont ces équations ne seraient d'ailleurs qu'une application fantaisiste.

Dans ma thèse qui a été soutenue le 27 août 1856, je me suis préoccupé de déterminer la constitution probable des matières albuminoïdes. Je venais de produire de l'urée en les oxydant par l'hypermanganate de potasse. C'est en discutant cette production que m'est apparue avec netteté leur constitution probable. Je reviendrai sur ce sujet dans une autre partie de ce mémoire : pour le moment, il s'agit seulement de faire comprendre pourquoi il est nécessaire d'éviter les actions violentes, de compléter l'historique et de faire voir, contrairement à l'opinion de M. Naquet, que les

[1] Hunt, *Americ. Journ. of Science.* Janvier 1848, p. 74, 109.

matières albuminoïdes sont du ressort de la chimie avant de l'être de la biologie.

Dans ma thèse, après avoir rappelé les expériences de Piria sur la populine et la salicine, je dis :

« Dans le même travail, Piria nous fait concevoir la génération d'un composé plus complexe, d'un composé azoté, l'amygdaline. En effet, l'amygdaline peut être dédoublée, par une fermentation, en hydrure de benzoïle, en glucose et en formiate d'ammoniaque. On peut donc admettre que l'amygdaline soit le résultat de l'union de tous ces principes avec élimination d'eau :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{2}H^{2}O^{4} + AzH^{3} - 8HO.$$

Et comme dans cette fermentation il se produit de l'acide cyanhydrique, qui est le nitrile de l'acide formique, on peut supposer que le formiate d'ammoniaque est le résultat de la décomposition de ce nitrile par le ferment, de même que l'urée se détruit en produisant du carbonate d'ammoniaque pendant la putréfaction de l'urine. On pourrait donc encore concevoir que l'amygdaline résulte de l'action exprimée par l'équation suivante :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{2}AzH - 4HO$$ [1].

Après d'autres considérations, j'ajoute :

« Si un chimiste se proposait de déterminer la constitution moléculaire des matières albuminoïdes, comment s'y prendrait-il? Évidemment, il suivrait la voie que l'on a prise pour déterminer celle de l'amygdaline, c'est-à-dire qu'il ferait fermenter ou putréfier ces matières, il les soumettrait à l'action des acides, des alcalis et des mélanges oxydants. Ce travail a été fait : il nous suffit d'en réunir les matériaux épars; seulement, comme ils sont fort nombreux, il est possible que l'un ou l'autre nous ait échappé; néanmoins, nous allons nous en servir pour réédifier [2]. »

[1] Thèse, p. 20.

[2] Thèse, p. 24.

En en discutant les faits constatés dans le laboratoire et les faits physiologiques, j'arrive à conclure que la molécule idéale d'une matière albuminoïde *complète* renferme : l'acide taurocholique, l'acide glycocholique, l'acide hippurique, l'acide inosique, l'acide urique, la créatine, la créatinine, la leucine, la tyrosine, l'urée, l'inosite ou un hydrate de carbone, unis avec élimination d'eau, suivant la loi de Piria [1]. J'expliquais ainsi la présence nécessaire du soufre dans certaines molécules albuminoïdes, en y admettant la taurine en puissance dans l'acide taurocholique. Je concluais comme ceci :

« Sans doute, on pourrait adopter d'autres rapports dans l'arrangement des éléments constituants des matières albuminoïdes; il est possible, il est même probable que certains composés homologues du sucre de gélatine fassent partie de molécules constituantes encore inconnues des matières albuminoïdes; mais telle que je l'ai conçue, la constitution de ces matières me paraît rationnelle et fondée sur l'expérience. Lors même qu'on découvrirait d'autres produits d'altération, le principe expérimental que j'ai pris pour point de départ n'en serait pas moins applicable [2].

Telles sont, en résumé, les considérations qui ont fait admettre que les matières albuminoïdes sont des amides complexes, formées de molécules constituantes elles-mêmes très compliquées, comme l'acide hippurique, l'acide taurocholique, l'acide urique, etc. Un pareil édifice peut être plus facile à détruire que les groupes moins complexes qui le constituent. Il peut subir plusieurs sortes de modifications, par l'eau seule et la chaleur, à plus forte raison en présence des alcalis caustiques et des acides comme les amides elles-mêmes. L'action chimique peut être partielle, s'exerçant sur l'un des groupes ou sur plusieurs à la fois, pour donner lieu à des dédoublements d'où résultent de nouveaux édifices, dont un ou plusieurs peuvent encore avoir la même constitution générale. En un mot, je me figure qu'il en est plus ou moins des albuminoïdes,

[1] Thèse, p. 31, 32.
[2] *Ibid.*

complication plus grande à part, comme de l'amygdaline, qui, sous l'influence de la baryte et de l'eau, engendre l'acide amygdalique et dégage de l'ammoniaque :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} + BaO, HO = C^{40}H^{25}O^{23}, BaO + AzH^{3}.$$

Cette réaction nous représente l'amygdaline comme étant l'amygdalamide :

$$C^{40}H^{27}AzO^{22} = C^{40}H^{25}O^{22}, AzH^{2},$$

c'est-à-dire, d'après la théorie des types et des amides, comme étant l'acide amygdalique lui-même où l'amidogène fonctionne comme oxygène. En effet, l'acide amygdalique et l'amygdaline sont si bien du même type (les types de M. Dumas), que si, sous l'influence de la synaptase, l'amygdaline donne :

$$C^{40}H^{25}O^{22}AzH^{2} + 4HO = C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{2}AzH,$$

l'acide amygdalique fournit pareillement :

$$C^{40}H^{25}O^{23}, HO + 6HO = C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{2}HO^{3}, HO.$$

Or il est évident que, dans la dernière équation, l'acide formique est le représentant de l'acide cyanhydrique ou formonitrile, c'est-à-dire qu'après le départ de l'ammoniaque le résidu est encore du même type.

De même, dans un groupement albuminoïde, on peut concevoir qu'un ou plusieurs équivalents d'azote puissent se dégager sous forme d'ammoniaque, et le reste, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas dédoublement, être encore du type albuminoïde, tout en étant un autre corps. Il arrive seulement que ce qui est si net pour l'amygdaline l'est beaucoup moins pour les matières albuminoïdes, à cause de la plus grande complication; le plus souvent, dès qu'on a vu apparaître l'ammoniaque, il n'y a pas seulement un produit unique (ce que l'on nomme protéine), mais plusieurs, de

forme encore albuminoïde, comme nous aurons occasion de le montrer.

Et ce n'est pas tout. Le problème à résoudre peut être plus compliqué, soit qu'il s'agisse de l'influence des acides, des alcalis ou de certains agents d'oxydation. Je m'explique : quand la baryte agit sur l'amygdaline, *qui est une amide*, il y *a action de totalité*, une double décomposition : l'oxygène remplace l'amidogène, et l'acide amygdalique, à l'état d'amygdalate, apparaît à la place de l'amygdaline : le groupe reste entier, on n'a pas touché à son intérieur. Il n'en est pas de même quand l'acide chlorhydrique ou les alcalis agissent sur l'acide hippurique, qui *est un composé amidé :* il y a bien décomposition de l'eau; seulement son action porte, non pas sur l'amidogène pour que son oxygène le remplace, mais sur le radical benzoïle : il y a substitution. En effet, l'acide hippurique étant l'acide benzamidacétique, on a :

$$C^4H(AzH^2)(C^{14}H^5O^2)O^3, HO + 2HO + ClH$$
$$= C^{14}H^5O^3, HO + (C^4H^2(AzH^2)O^3, HO)HCl,$$

Chlorhydrate de glycocolle

ou bien :

$$C^4H(AzH^2)(C^{14}H^5O^2)O^3, HO + 2KO, HO$$
$$= C^{14}H^5O^3, KO + C^4H^2(AzH^2)O^3, KO + 2HO.$$

Amidacétate.

Telle est la grande différence d'action de l'eau sur les amides et sur les dérivés amidés. Ici, l'acide amidacétique ou glycocolle est régénéré par la substitution de l'hydrogène au benzoïle; sans doute, la forme, le type de l'acide hippurique est conservé dans le composé amidé résultant, comme le type amygdaline dans l'acide amygdalique, mais par un phénomène d'un autre ordre [1].

(1) La considération de l'acide hippurique permet de se rendre compte des faits d'isomérie dans les matières albuminoïdes, sans avoir recours à l'hypothèse de l'u-

Ainsi voilà deux modes très différents d'action : dans l'un, il se dégage de l'ammoniaque; dans l'autre, un oxyde, un acide. On conçoit par là comment il peut se faire, dans le cas de mélanges ou de composés complexes, que des actions secondaires se produisent qui rendent difficile, si ce n'est impossible, l'analyse du phénomène principal.

L'action des acides ou des alcalis en présence de l'eau peut donc être de deux sortes sur les matières albuminoïdes, successive ou simultanée : une action sur un terme amide, une action sur un terme amidé : là, il y aura dégagement d'ammoniaque, perte d'azote; ici, perte de combinaisons non azotées, conservation de l'azote.

Et l'action des agents d'oxydation conduit à des résultats analogues, variables avec la nature de l'agent employé.

Si l'agent oxydant est l'acide azoteux, ce qui revient à une oxydation dans un milieu acide, l'acide hippurique perd son amidogène, et l'on obtient le dérivé d'un autre acide que l'acétique : on forme l'acide benzoglycolique ou benzoxyacétique :

$$C^4H(AzH^2)(C^{14}H^5O^2)O^3, HO + AzO^3$$
$$= 2Az + HO + C^4H^2(C^{14}H^5O^2)O^5, HO.$$

nité substantielle; elle montre clairement que deux composés, contenant non seulement les mêmes éléments en même nombre, mais virtuellement les mêmes groupes chimiques ou molécules, ne sont pourtant pas le même corps. M. Foster a obtenu, en imitant la belle synthèse de M. Dessaignes, un isomère de l'acide hippurique qui en est comme l'image renversée. Cet isomère peut se nommer l'acide acétamidobenzoïque. Or on a :

$$C^{18}H^8AzO^5, HO = C^4H(AzH^2)(C^{14}H^5O^2)O^3, HO$$
Acide benzamidacétique.
$$= C^{14}H^3(AzH^2)(C^4H^3O^2)O^3, HO,$$
Acide acétamidobenzoïque.

L'un dérive de l'acide acétique comme type, l'autre de l'acide benzoïque : ils sont isomères, sans doute, mais à la façon de l'acétate de méthyle et du formiate d'éthyle. Rien ne montre mieux ce que j'entends par *pluralité spécifique*, par opposition à *unité substantielle*. C'est ainsi que la notion de *métamérie*, qui a été introduite dans la science par M. Dumas, sera un jour appliquée aux matières albuminoïdes.

Si c'est le peroxyde de plomb, ce qui revient à une oxydation en milieu alcalin, c'est le groupe acétyle qui se détruit, et l'acide benzoïque ou la benzamide apparaissent.

$$C^4 H (Az H^2) (C^{14} H^5 O^2) O^3, HO + 6PbO^2$$
$$= 6PbO + 4CO^2 + 2HO + C^{14} H^5 O^2, Az H^2$$

De même l'oxyde de mercure produit l'urée avec l'oxamide :

$$2C^2 O^2 Az H^2 + 2HgO = 2CO^2 + \underbrace{2COAz H^2}_{C^2 H^4 Az^2 O^2}$$

L'oxydation des matières albuminoïdes est tout aussi variable avec la nature de l'agent et le milieu.

Ces actions ne sont pas nécessairement *de totalité,* c'est-à-dire que tout le composé peut être atteint et détruit, qu'il ne reste plus rien du type. On conçoit que ces actions oxydantes ne soient pas des *actions de totalité,* que la matière albuminoïde ne s'oxyde pas tout entière, ne subisse pas tout entière l'action des hydrates alcalins, etc. De là vient, quand on étudie l'action de l'hypermanganate de potasse ou des alcalis et des acides sur elles, que l'on peut obtenir de nouvelles matières qui ont encore le caractère albuminoïde, qui sont susceptibles de fournir à leur tour de l'urée, et qui, par conséquent, ont la même constitution générale que la matière dont elles dérivent.

Ces considérations expliquent suffisamment que l'étude des matières albuminoïdes est du ressort de la chimie bien plus que de la biologie. On comprend, du reste, que les chimistes, n'ayant pas une idée nette de leur constitution, les aient, comme M. Naquet, reléguées dans le domaine un peu vague de la biologie. Elles peuvent et elles doivent être étudiées, abstraction faite de la notion d'organisation et de tissu. Ce sont des combinaisons qui entrent comme matériaux dans la construction des tissus, mais, en tant que matériaux, elles sont du domaine de la chimie pure. La

cellule, le tissu, l'organisation, sont doués de propriétés qui peuvent bien, dans une certaine mesure, dépendre des matériaux qui ont servi à les édifier; mais ces propriétés sont d'un autre ordre que celles des matériaux. Les propriétés d'une cellule, d'un tissu, d'un organe, sont de l'ordre que l'on appelle *vital*, indépendantes, jusqu'à un certain point, des propriétés de la matière chimique : la cellule, le tissu, l'organe, sont des appareils de plus en plus compliqués; ce ne sont pas des corps à fonction chimique dans le sens propre du mot : ce sont des corps à fonction *d'instrument*, d'appareils chimiques, si l'on veut, ainsi que cela ressort de plusieurs déclarations de M. Dumas.

La constitution chimique, telle que je l'ai conçue comme découlant de la théorie des amides et de la théorie des substitutions, explique leur double fonction d'acide et de base. Comme acides, les albuminoïdes éliminent de l'eau pour s'unir aux bases; comme bases, ils se comportent à la manière de l'ammoniaque : elles s'unissent en totalité avec l'acide chlorhydrique et, moyennant de l'eau, avec les oxacides; et rien ne peut mieux donner l'idée de cette manière d'être que l'acide amidobenzoïque :

Amidobenzoate.............	$C^{14}H^4(AzH^2)O^3, AgO$
Nitrate d'acide amidobenzoïque.	$(C^{14}H^4(AzH^2)O^3HO)HO, AzO^5$.

Enfin, il est très probable que certaines substances albuminoïdes, celles, notamment, qui perdent facilement de l'ammoniaque par l'action des alcalis, sont des amides de corps amidés, comparables à l'hippuramide :

$$C^4H(AzH^2)(C^{14}H^5O^2)O^2, AzH^2,$$

c'est-à-dire contenant de l'amidogène en fonction d'hydrogène et en fonction d'oxygène.

X

J'ai fait un grand nombre d'analyses élémentaires de matières animales. Je ne les publierai pas encore; et celles qu'il m'arrivera de publier ne le seront qu'à titre de renscignement. Si j'agis ainsi, c'est parce que l'on a mis en doute les analyses les mieux faites. Je reprendrai, si le temps me le permet, l'analyse de toutes les substances que j'ai isolées; mais je veux auparavant, pour les contrôler plus sûrement, m'entourer des moyens les plus assurés d'une bonne combustion, en tâchant, par une installation *ad hoc*, d'éviter les causes d'erreur.

XI

La conséquence immédiate de la revision à laquelle j'ai soumis les matières albuminoïdes est qu'il n'est plus possible de soutenir qu'un principe unique, combiné ou mélangé avcc des substances diverses : alcalines, acides, salines, colloïdes ou cristalloïdes, constitue ces substances. Il est indispensable, au contraire, d'affirmer hautement la différence spécifique de l'albumine et de la caséine et, par suite, de la fibrine, de la globuline, de la légumine, qu'on tendait à confondre avec elles. Il y a plus : certaines substances que l'on confondait sous le nom d'albumine, la globuline elle-même, se sont trouvées n'être pas des principes immédiats, mais des mélanges dont il a été possible de séparer plusieurs corps très distincts, qui, eux, peuvent être regardés comme incomplexes.

Bref, il est arrivé pour les matières albuminoïdes ce qui s'est vu pour les corps gras naturels, qui ne sont jamais formés d'un principe unique. Les matières albuminoïdes naturelles aussi, les végétales comme les animales, constituent habituellement des mélanges (MM. Dumas et Cahours l'avaient déjà montré pour le gluten), qu'il faut analyser pour étudier à part les termes isolés :

aujourd'hui, il me paraît étrange qu'il en puisse être autrement. Or, après les séparations accomplies, les matières isolées se sont trouvées notablement différentes de leur mélange, non seulement par leur pouvoir rotatoire, mais par leurs propriétés d'ordre purement chimique. Oui, le pouvoir rotatoire a fourni une caractéristique d'ordre supérieur, différente, en général, pour chaque terme, indépendante des mélanges accidentels ou voulus des matières inactives, et autour de laquelle sont venues se ranger un ensemble de propriétés chimiques qui, à elles seules, pourront suffire à éviter de les confondre désormais. C'est donc, comme je le disais dans la lettre que j'ai eu l'honneur d'écrire à M. Dumas, « de la discussion de ces pouvoirs rotatoires et de la composition élémentaire des substances qui les possèdent, que se dégagera la notion juste du vrai caractère de l'isomérie dans les matières albuminoïdes. »

Dans cette longue revision, je ne pouvais pas négliger d'étudier le suc gastrique, pour le faire servir à l'étude des matières que j'avais isolées.

J'ai opéré sur le suc gastrique de chien. La méthode d'analyse immédiate qui m'avait réussi pour l'albumine y a révélé plusieurs substances de nature albuminoïde et douées de pouvoirs rotatoires propres. J'ai trouvé que l'acide chlorhydrique de ce suc gastrique n'y est pas libre, mais combiné avec les matières albuminoïdes qu'il contient, et non pas avec la leucine, comme l'admet M. Richet. J'ai vérifié ce fait pour toutes les matières albuminoïdes : toutes s'unissent avec l'acide chlorhydrique, comme avec l'acide acétique; mais ces combinaisons, du moins celles que j'ai examinées, sortent absolument de la notion habituelle des sels : il y a telles de ces matières qui fixent jusqu'à 12 à 15 p. 0/0 d'acide chlorhydrique et jusqu'à 20 à 33 p. 0/0 d'acide acétique.

Je me suis servi de *suc gastrique* que l'on peut appeler *physiologique;* c'est celui que l'on obtient à l'aide de fistules, après l'administration d'un fragment d'os. Je déterminais le pouvoir rotatoire du suc dont je me servais dans chaque expérience. Il s'est

trouvé que le pouvoir rotatoire du suc gastrique est très variable. Dans chaque expérience on connaissait donc le suc gastrique par son pouvoir rotatoire comme par son origine, de même que celui de la matière albuminoïde, quand cela était possible.

J'ai constaté que chaque matière albuminoïde engendrait par l'action du suc gastrique des produits différents, caractéristiques de ces matières. Par le calcul on peut déterminer que la somme des pouvoirs rotatoires des matières produites est exprimée par un nombre qui diffère pour chaque matière albuminoïde, quel que soit, d'ailleurs, le pouvoir rotatoire propre de la matière employée et du suc gastrique. Dans la plupart des cas, il y a évidemment des dédoublements. Ces études m'ont convaincu que les dénominations de *peptone, métapeptone, parapeptone* ne répondent à rien de défini et consacrent des erreurs; elles n'ont aucun sens, si l'on ne veut pas les restreindre à la synonymie de *digéré*. Autres et divers sont les produits de la caséine, de l'albumine, de la fibrine, de l'amandine, de la syntonine, de la gélatine, de l'osséine, de la cartilagéine, du tissu jaune élastique, du cartilage de raie.

XII

Le résultat le plus prochain de ce travail est qu'il faut conserver la notion ancienne de la pluralité des matières albuminoïdes. Il y a lieu de conserver aussi l'ancienne classification de ces matières en trois groupes : matières solubles; matières insolubles ne donnant pas de gélatine; matières collagènes, comprenant les genres dont les espèces principales sont l'osséine et la cartilagéine. Mais il faut ajouter au premier groupe un sous-groupe qui contiendra les matières albuminoïdes solubles que la précipitation par l'alcool ne coagule pas, c'est-à-dire ne rend pas insolubles. Ces matières sont plus communes qu'on ne se l'imagine : elles rentrent dans les catégories auxquelles appartiennent la diastase, la synaptase ou ce que l'on a nommé ferments solubles : c'est cet ensemble de corps que j'ai appelé *zymases*. Ce mot rappelle l'idée de

fermentation; cependant il n'est destiné qu'à désigner une activité qu'à tort on confond avec celle des ferments proprement dits. Mais il peut exister des matières ne possédant pas ou dont on ne connaît pas encore la fonction zymasique, que l'alcool ne coagule pas.

La diastase, la synaptase, la diastase salivaire, la pancréatine, la myrosine, ces types des zymases, rappellent les noms de Payen et Persoz, de Robiquet, de M. Mialhe, de Claude Bernard et de M. Bussy.

Il y a longtemps déjà, j'ai refusé de considérer les ferments solubles ou zymases comme des matières albuminoïdes en voie d'altération [1], ainsi que le prétendait M. Liebig. Aujourd'hui, je démontre que ces substances sont ce qu'elles sont; leur fonction comme leur activité sont intimement liées à la notion d'organisation; elles sont les produits de la fonction *chimico-vitale* de cette organisation, comprise comme je l'ai exposé plus haut, et dans cette organisation de l'activité chimique et de la fonction d'un élément figuré que les physiologistes et les histologistes désignent par la dénomination de granulations moléculaires, les croyant amorphes et dépourvues d'organisation; mais, je le répète, qui sont figurées, ayant un contenu dans un contenant [2].

Les zymases accompagnent toujours une ou plusieurs autres matières albuminoïdes que l'action de l'alcool rend insolubles: c'est là ce qui a empêché d'en apercevoir un grand nombre; d'autant plus que leur quantité relative est toujours minime. J'ai réussi à déterminer le pouvoir rotatoire de quelques-unes de ces intéressantes substances.

XIII

Voici la liste des substances qu'il m'a été donné d'isoler, ou

[1] *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 839 et ailleurs.

[2] *Comptes rendus*, articles de MM. A. Béchamp, J. Béchamp et Estor.

dont je crois avoir plus exactement fait connaître la nature. Les pouvoirs rotatoires moléculaires expriment des moyennes.

I. Le blanc d'œuf de poule.

Primovalbumine	$[\alpha]_j =$	34°,14 ↖
Secondovalbumine	=	52°,7
Leucozymase	=	78°,6
Blanc d'œuf en totalité	=	40° à 43°

II. Le jaune d'œuf de poule.

A. Partie soluble dans l'eau.

Lécithoonine	$[\alpha]_j =$	80°,6 ↖
Lécithozymase	=	48°

B. Partie insoluble dans l'eau et dans l'éther.

Lécimicroonine		$[\alpha]_j =$	73°,5 ↖
Lécimicrozymase		=	81°4
Lécihistoonine	Partie insoluble dans HCl à $\frac{2}{1000}$	$[\alpha]_j =$	?
	Partie soluble dans HCl à $\frac{2}{1000}$	=	66°

III. Le lait de vache.

Caséine	dans l'acide acétique	$[\alpha]_j =$	99° ↖
	dans le carbonate de soude	=	110°,7
	dans l'ammoniaque	=	116°,7
Lactalbumine		=	62°,6 à 66°,5
Galactozymase		=	40°,6

IV. Légumines.

Légumine	de pois	$[\alpha]_j =$	76°,3 ↖
	de moutarde blanche	=	83°,4
	de pois chiches	=	74°,4
	de noisettes	=	68°,5
	d'amandes (amandine)	=	82°

L'amandine, que MM. Dumas et Cahours ont signalée comme pouvant être complexe, est résoluble en quatre produits, dont voici les pouvoirs rotatoires :

Produit	insoluble dans le carbonate de soude $[\alpha]_j =$	93° ↖
	soluble dans l'ammoniaque......... =	59°
	coagulable par la chaleur.......... =	85°
	soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool....................... =	83°,5
	soluble dans l'alcool et dans l'eau.... =	74°
Albumine de moutarde blanche............ =		78°,6

V. Le gluten de blé.

Gluten en totalité (combinaison chlorhydrique). .... $[\alpha]_j =$		101° ↖
Fibrine de gluten	(insoluble dans HCl $\frac{1}{1000}$).... =	89°,7
	(soluble dans HCl $\frac{1}{1000}$)..... =	101°,4
Glutine	en solution alcoolique............. =	105°
	soluble dans l'eau (caséine végétale).. =	112°,7

VI. Albumines du sérum de sang de boeuf.

Une albumine précipitable par l'extrait de saturne. .... $[\alpha]_j =$	71°,9 ↖
Une albumine précipitable par l'extrait de saturne ammoniacal......................... =	65°
Hémazymase.......................... =	55°,7

VII. La fibrine du sang (boeuf et porc).

Fibrine (solution et combinaison chlorhydrique). .... $[\alpha]_j =$	72°,5 ↖
Fibrinine............................ =	66°
Fibrimine............................ =	80°
Granulations moléculaires décomposant l'eau oxygénée..............................	

VIII. Globules rouges du sang de bœuf.

Hémoglobine obtenue à l'état de combinaison plombique et séparable à l'état soluble.......	
Globuline obtenue par un dédoublement facile de l'hémoglobine. Elle est peut-être un mélange..................... $[\alpha]_j =$	87° à 100° ↘

IX. Matières albuminoïdes de la chair musculaire.

Musculine de bœuf (solution et combinaison chlorhydrique) ..... $[\alpha]_j =$	70° ↘
Musculine de poisson (muge) (solution et combinaison chlorhydrique).. =	70°
Musculine de bœuf.................. =	66°
Albumine de la chair (non coagulable par l'alcool), *carnisine*................. =	42°
Albumine de la chair (coagulable par l'alcool), *carnalbumine*..................... =	90°

X. Matières albuminoïdes du cristallin de bœuf.

Cristalbumine.................. $[\alpha]_j =$	80°,3 ↘
Phacozymase........................ =	41°
Cristalfibrinine...................... =	80°,2

XI. Matières collagènes.

Osséine soluble (solution et combinaison chlorhydrique).................... $[\alpha]_j =$	411°,6 ↘
Gélatine.......................... =	167°

Ces pouvoirs rotatoires de l'osséine et de la gélatine sont pris à la température t = 14° cent. : ils varient avec la température.

XII. Zymases végétales et animales.

Diastase (hordéozymase)	$[\alpha]_j =$	102° à 127°
Synaptase (amygdalozymase)	=	67°
Anthozymase	=	39°,5
Zymase de pois	=	41°
Zymase de noisette	=	60°
Zymase de moutarde blanche	=	10°
Diastase salivaire (sialozymase)	=	56°,6
Pancréatine (pancréazymase)	=	35°,8
Hémazymase	=	55°,7
Zythozymase (zymase de levure de bière)	=	41°
Zythozymase dans résidus fixes de la fermentation alcoolique	=	43°,6

C'est la seule matière albuminoïde dextrogyre. Je n'ai jamais pu l'obtenir déviant à gauche.

XIII. Protéines.

Protéine de blanc d'œuf	$[\alpha]_j =$	31° à 50°
Protéine de corne de mouton	=	39°
Autre produit de la même action	=	53°,7
Protéine de caséine (par brève action de la potasse)	$[\alpha]_j =$	104°,1
Autre produit de la même action	=	72°,5
Protéine de caséine des auteurs	=	100°,8
Autres produits de la même action	$[\alpha]_j =$	89°,6 à 78°,5
Protéine de musculine	$[\alpha]_j =$	51°,8 à 53°
Autres produits de la même action	=	38°,6 à 49°
Protéine de fibrinine	=	51°,3
Protéine de carnalbumine coagulable par l'alcool	=	65°,6
Protéine de lécihistoonine	=	49°
Protéine de séralbumine	=	61°,4
Autres produits de la même action	$[\alpha]_j =$	72°,9 69°,7 50°,4

XIV. Pouvoirs rotatoires des produits de l'action du suc gastrique sur diverses matières albuminoïdes.

Produits de la digestion	de la primovalbumine.... $[\alpha]_j$ =	42°,3 à 47°,9
	de la secondovalbumine .. $[\alpha]_j$ =	68°,7 à 49°,8
	de l'albumine coagulée du sérum (sang de bœuf).......... =	63°,9
	de l'albumine (carnalbumine) coagulée (par l'alcool) de la viande =	75°,6 à 83°,1
	de l'albumine (carnisine) non coagulable (par l'alcool) de la viande................ =	84°
	de la caséine.............. =	101° à 112°
	de l'amandine............. =	71°,3 à 80°
	de la fibrine (de bœuf et de porc) =	66° à 63°,8
	du gluten en totalité........ =	122°,7
	de la fibrine de gluten....... =	128°,9
	de la glutine.............. =	134° à 140°,5
	de l'osséine, pour t = 16° cent. =	250°,6 à 266°,5
	de la gélatine, pour t = 18° c. =	181°,4
	du tendon de bœuf et de cheval (t = 16° cent.)........... =	207° à 251°
	du cartilage costal de veau (t = 18° cent.)................ =	135°,8
	du cartilage de raie pour t = 16° cent................. =	74°,3
	du ligament jaune de bœuf (t = 13° à 14° cent.).......... =	134° à 167°
	de la corne de mouton....... =	70°,3
	de la matière incolore du dédoublement de l'hémoglobine.. =	83°,2

XV. Des produits de nature albuminoïde qui naissent pendant l'oxydation de quelques matières animales par l'hypermanganate de potasse.

L'action oxydante de l'hypermanganate de potasse sur l'albumine, la caséine, la fibrine, la syntonine, l'hémoglobine, la gélatine, produit de l'urée. Cette action n'est pas une action oxydante portant sur la totalité de la molécule. Bien avant l'oxydation finale, se produisent des matières analogues aux substances albuminoïdes, insolubles ou solubles, qui, traitées à leur tour par l'hypermanganate, produisent de l'urée.

L'hémoglobine est surtout remarquable à ce point de vue : c'est le terme ferrugineux de sa molécule qui est le premier oxydé. Si l'on arrête l'action à temps, on peut précipiter de la solution des substances insolubles dans l'eau, solubles dans le carbonate d'ammoniaque, qui possèdent la composition élémentaire générale des albuminoïdes et dont les pouvoirs rotatoires ont été trouvés :

$[\alpha]_j = 77^\circ$ ↖ 81° ↖[1] $84^\circ,3$ ↖[2] $93^\circ,5$ ↖[3] 106° ↖

La fibrine donne de semblables produits :

$[\alpha]_j = 70^\circ,3$ ↖ 84° ↖

La syntonine, un produit :

$[\alpha]_j = 98^\circ$ ↖

La caséine, des produits :

$[\alpha]_j = 108^\circ$ ↖ 113° ↖

(1) Cendres, 1,16 p. o/o C. 53,6; Az. 16,3.
(2) Cendres, 0,238 p. o/o C. 51,8; H. 7,2; Az. 15,9.
(3) Cendres, 0,11 p. o/o C. 51,7; H. 7,4; Az. 16,1.

La protéine de blanc d'œuf, des produits :

$$[\alpha]_j = 80°,3 \searrow \quad 84°,9 \searrow$$

Cette énumération des matières que j'ai étudiées conduit à admettre un grand nombre de matières albuminoïdes spécifiquement distinctes. Cette spécificité ressort non seulement des pouvoirs rotatoires, mais aussi des propriétés qui leur sont, en quelque sorte, corrélatives, et que je signale dans le cours du mémoire à propos de chaque espèce. La notion de la pluralité spécifique découle aussi de l'étude des protéines et de l'action du suc gastrique. Chacune de ces matières conserve sa personnalité, si l'on peut s'exprimer ainsi, quand on la soumet à l'action de la potasse ou du suc gastrique; de sorte que, lorsque deux corps sont différents par leur pouvoir rotatoire, ils le sont aussi à ces deux égards. L'étude méthodique de l'action du suc gastrique m'a permis de mieux spécifier la différence qu'il y a entre l'osséine et la gélatine, l'osséine et le tendon, le cartilage de veau et celui de raie; l'albumine du sang et celle du blanc d'œuf et de la viande; l'amandine et la caséine; de reconnaître dans la matière du tissu jaune élastique une substance qui ne saurait être confondue avec aucune autre. La corne elle-même, considérée comme substance protéique, a donné des produits digérés autres que ceux de l'albumine.

Le nombre des espèces albuminoïdes, loin d'être restreint, devra encore être augmenté. Il résulte, en effet, des recherches déjà publiées de M. J. Birot et de M. J. Béchamp sur les *albumines pathologiques*, qu'il en existe plusieurs qui ne peuvent pas être confondues avec l'albumine du sang et les autres albuminoïdes physiologiques. Il résulte, en outre, de recherches commencées par M. J. Béchamp, que l'albumine du blanc n'est pas la même dans tous les œufs d'oiseaux. Enfin, MM. J. Béchamp et E. Baltus ont fait voir que les matières albuminoïdes injectées dans les vaisseaux se comportent autrement les unes que les autres,

suivant les espèces et suivant qu'elles sont libres ou combinées à un alcali.

Et il est juste de reconnaître que c'est en suivant la méthode des maîtres, la vraie méthode expérimentale, laquelle tend de plus en plus à chasser du domaine de la science l'hypothèse irrationnelle, la conjecture et la fantaisie, pour mettre à la place des réalités, des faits démontrés et contrôlés; c'est en me rappelant le conseil trop méconnu de M. Chevreul, en me répétant avec l'illustre chimiste qu'« une analyse n'est satisfaisante qu'autant que l'on a séparé d'une quantité donnée de matière tout ce qu'il est possible d'en isoler, et que les produits séparés, réduits à des espèces chimiques déterminées, représentent par leurs poids respectifs le poids de la matière analysée, » que je crois avoir réussi, après un long et patient travail, quelquefois ingrat, à mettre un peu d'ordre et de lumière dans un sujet que l'hypothèse gratuite, la conjecture et la fantaisie, sous le couvert de l'expérience, avaient envahi et réussi à embrouiller.

XIV.

Mais si, comme je le disais plus haut, le résultat le plus prochain de ce travail est la confirmation éclatante de l'opinion des maîtres, il est une conséquence éloignée sur laquelle il y a lieu d'insister pour y revenir plus tard. Je veux dire que, selon moi, la loi de M. Dumas, que les végétaux sont les appareils dans lesquels s'opère la synthèse de la matière albuminoïde, est une loi définitivement acquise à la science. Cette fonction des végétaux, toutefois, et M. Dumas n'y contredit pas, ne supprime pas la nécessité de l'activité chimique dans l'appareil animal : en s'appropriant la matière albuminoïde des végétaux, l'animal la fait sienne, chacun selon son espèce; c'est-à-dire que, dans cette appropriation, l'animal met du sien.

Sans nier cette grande vérité, découverte et formulée seulement dans la première moitié de ce siècle par M. Dumas, mais, comme

il nous l'a appris lui-même, entrevue par Lavoisier, le courant des opinions aujourd'hui est que la matière albuminoïde peut se produire naturellement, spontanément, par synthèse totale, sans le concours des végétaux ou de quelque organisme plus ou moins analogue et préformé. Quoique rien n'autorise une pareille manière de voir, et qu'il soit acquis maintenant que ce que nous appelons matière organique est minéral par ses composants élémentaires [1], il faut, cependant, la regarder en face et faire voir en quoi la fonction végétale et l'animale, en tant que chimique, diffère de la fonction des agents que nous employons pour imiter les réactions qui s'accomplissent dans les êtres vivants. C'est par là que l'étude approfondie des matières albuminoïdes touche de plus près au problème de la vie physiologique.

Je demande pardon au lecteur de la longueur de ce travail et des détails dans lesquels je suis forcé de l'embarrasser. Mais l'histoire des matières albuminoïdes est toute dans les détails; les moindres accidents : un peu de matière étrangère, minérale ou organique; la plus insignifiante propriété, comme de former ou de ne pas former de pellicule pendant l'évaporation, etc., ont été invoqués pour expliquer les différences ou pour conclure à l'identité. Mon excuse est qu'il fallait poursuivre l'erreur jusque dans ses retranchements.

Dans l'exposition de mes observations, je conserverai l'ancienne division des matières albuminoïdes en trois groupes :

I. Matières albuminoïdes qui existent à l'état soluble dans l'organisme végétal et animal.

[1] Il y a bien longtemps déjà que M. Dumas s'est nettement prononcé à ce sujet. L'illustre chimiste disait : « Les chimistes, qui d'abord avaient, par simple mesure d'ordre, mis ensemble toutes les matières tirées du règne organique, ont fini par regarder cette classification comme fondée en raison... Dans mon opinion, il n'existe pas de matières organiques, c'est-à-dire que je vois seulement, dans les êtres organisés, des appareils d'un effet lent, agissant sur des matières naissantes, et produisant ainsi des *combinaisons inorganiques* très diverses, avec un petit nombre d'éléments. » (*Traité de chimie appliquée aux arts*, t. V, p. 78 et 79; 1835.) Ces pensées devaient précéder la *Leçon sur la statique chimique des êtres organisés*.

Il comprend deux sous-groupes :

A. Matières que l'alcool coagule, c'est-à-dire rend insolubles; il renferme toutes les matières qui ont été confondues sous le nom d'albumine dans les végétaux et dans les animaux, y compris la caséine, la fibrine, la légumine, la vitelline;

B. Matières que l'alcool ne coagule pas; il contient toutes les zymases, tant végétales qu'animales, et quelques substances dont la fonction zymasique n'est pas encore établie.

II. Matières albuminoïdes qui existent à l'état insoluble dans l'organisme, tant végétal qu'animal, et ne se transforment pas, sans décomposition, en produits solubles par l'eau bouillante seule ou aidée d'un acide.

III. Matières insolubles, dites collagènes ou gélatinigènes, qui existent à l'état insoluble dans l'organisme animal et qui se transforment en produits solubles, de même composition, par l'eau bouillante seule ou aidée d'un acide.

Je m'efforcerai de faire rentrer dans ce cadre l'ensemble des objets que j'ai étudiés. Je réserverai pour un mémoire spécial les recherches sur le suc gastrique et la digestion stomacale. Mais après l'exposition de ce qu'il est indispensable de connaître de l'histoire du suc gastrique, je me servirai de lui comme d'un réactif, pour montrer que, même à son égard, les matières albuminoïdes se comportent comme des espèces distinctes. Enfin, j'exposerai les principaux résultats de l'oxydation de ces matières par l'hypermanganate de potasse: là elles apparaîtront comme possédant la même constitution générale.

Quoique ce travail soit intitulé : *Mémoire sur les matières albuminoïdes,* ce n'est pas un travail terminé. Mais de ce que, pour un motif ou pour un autre, on ne peut pas tout dire sur une question, et qu'il n'est pas encore possible de l'envisager sous toutes

ses faces, il ne s'ensuit pas qu'on doive s'abstenir de faire connaître ce qui paraît acquis et démontré. Or je crois sincèrement avoir résolu le problème (que je m'étais posé) dans le sens de *la pluralité spécifique*. En outre, je suis assuré d'avoir démontré que plusieurs substances que l'on considérait comme des principes immédiats sont de véritables mélanges, et que des corps que l'on croyait formés par la même substance sont substantiellement distincts. Enfin, je crois avoir mieux fait connaître certaines matières et mieux fait ressortir certains faits.

Ce travail ne sera complet, en ce qui regarde les albuminoïdes physiologiques, et toutes les conséquences ne s'en dégageront que lorsque l'on aura fait l'analyse élémentaire des corps incomplexes dont il a révélé l'existence, et qu'on sera parvenu à en déterminer l'équivalent et la formule ainsi que les dédoublements. A peu près tout ce que l'on a tenté, dans ces derniers temps, sur ce sujet est inacceptable, parce que l'on a opéré sur des mélanges. J'espère pouvoir m'employer encore à ce labeur; mais si les forces trahissent ma bonne volonté, j'ose croire que j'aurai laissé le terrain assez déblayé pour rendre plus faciles, et plus profitables à la fois, les efforts de ceux qui viendront après moi.

Nomenclature. — J'ai respecté l'usage de nommer les matières que j'ai reconnues comme incomplexes, en tirant leur nom de celui (latin ou grec) du corps complexe qui les fournit. Lorsque la matière albuminoïde est, en outre, un agent transformateur analogue à la diastase, j'y accole le mot *zymase*, qui indique sa fonction. Ainsi je dis, pour les albumines du sérum sanguin, non pas sérine, mais *séralbumine*, et pour une autre matière soluble du sérum, albuminoïde aussi, *hémazymase*. C'est encore ainsi que je dis *lactalbumine, galactozymase; leucozymase, lécithoonine, lécithozymase*. Enfin, lorsqu'un produit naturel offre deux substances très analogues, comme les deux albumines du blanc d'œuf, je les nomme dans l'ordre où elles ont été séparées: *primovalbumine, secondovalbumine*, etc.

Détermination des pouvoirs rotatoires. — J'ai dit plus haut que je les rapportais à la teinte sensible, telle que Biot l'a définie. Lorsque la matière est soluble dans l'eau ou dans l'alcool, il n'y a pas de difficulté, sauf ce que j'en dirai plus en détail à l'article *blanc d'œuf*. Mais, lorsque la matière est insoluble dans les dissolvants neutres, il faut bien prendre garde à celui qu'on emploie : les alcalis caustiques, lorsqu'ils ne peuvent être utilisés qu'en solution concentrée, doivent être repoussés, car on n'obtient que le pouvoir rotatoire de produits transformés. C'est de l'acide acétique que je me suis servi le plus souvent : c'est le dissolvant le plus général des matières albuminoïdes; mais il ne faut pas oublier qu'il contracte combinaison.

CHAPITRE PREMIER.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU BLANC D'ŒUF DE POULE.

La matière essentielle du blanc d'œuf a été considérée comme un principe immédiat homogène : *l'albumine.* C'est l'albumine animale, identique, disent les auteurs, à l'albumine du sérum et à toutes les substances des humeurs qui possèdent la même coagulabilité et la même composition élémentaire. A l'égard de la composition élémentaire et de quelques propriétés, l'albumine végétale serait également le même corps. Cependant MM. Dumas et Cahours ont fait observer que « l'albumine animale existe toujours dans des liquides alcalins, et que cette alcalinité ne semble pas étrangère aux propriétés de l'albumine liquide. L'albumine végétale se rencontre constamment, au contraire, dans des liquides neutres ou acides. »

Malgré cette différence d'origine, il se trouva que l'albumine extraite de la farine laissait à l'incinération 3.3 à 8.5 p. o/o de cendres.

En réalité, l'albumine du blanc d'œuf n'est pas un principe immédiat unique.

Plusieurs chimistes ont pensé que l'albumine animale ne doit sa solubilité dans l'eau qu'aux matériaux inorganiques qui l'accompagnent : c'est en tant qu'albuminate alcalin qu'elle est soluble. M. Ad. Würtz a extrait du blanc d'œuf ce qu'il a appelé *albumine soluble,* un produit ne contenant pas de soude et presque dépourvu de matières minérales, qui pourtant avait conservé sa solubilité. Le produit ainsi dégagé du blanc d'œuf a été considéré par M. Würtz non seulement comme l'albumine animale pure, mais comme « identique avec la matière qui existe dans le blanc d'œuf lui-

même, débarrassé de ses matériaux inorganiques[1]. » L'albumine soluble de M. Würtz ne représente qu'une partie de la matière albuminoïde essentielle du blanc d'œuf, environ la moitié. C'est en voulant déterminer le pouvoir rotatoire de l'albumine pure pour la comparer à celui de l'albumine du blanc d'œuf dans sa totalité et convenablement purifiée, mais sans l'emploi des réactifs, que j'ai été amené à faire cette observation.

Du pouvoir rotatoire du blanc d'œuf de poule en totalité. Observations générales sur la détermination du pouvoir rotatoire des matières albuminoïdes. — Plusieurs motifs empêchent que l'on ne procède à l'égard de ces matières comme pour les matières, cristallisables ou non, qui possèdent un état d'hydratation constant, ou bien qui se dissolvent sans résidu, après qu'on les a complètement desséchées; dans ce dernier cas, on pèse la substance, on la dissout, sous volume connu, dans le véhicule approprié, et l'on prend la rotation. Il n'en est pas de même des matières albuminoïdes : leur état d'hydratation est très variable; l'eau y tient fortement, et il faut chauffer, ainsi que l'ont fait voir MM. Dumas et Cahours, à 140 degrés centigrades, pour en expulser les dernières traces, en s'aidant du vide sec. Dans ces conditions, ces matières, en général, deviennent insolubles, si elles étaient solubles, ou se colorent et par suite cessent d'être observables. Mais il y a une autre cause qui oblige de modifier le procédé courant, même lorsque la matière albuminoïde est soluble et que le dissolvant est l'eau; c'est, indépendamment de l'état incertain de l'hydratation, que ces matières, même celles qu'on a desséchées à basse température, ne se dissolvent plus complètement dans l'eau ou dans le dissolvant approprié : une portion, peu abondante, mais variable, refuse de se dissoudre; en outre, si l'on est parvenu à faire une solution d'un titre connu et qu'il faille filtrer, la filtration seule suffit quelquefois pour le faire changer. Cela tient à cette propriété curieuse,

[1] Ad. Würtz, *Sur l'albumine soluble.* Ann. Ch. Ph. (3), t. XII, p. 217.

observée par M. Melsens, qu'une solution albumineuse agitée, même à l'abri de l'air, sépare constamment une partie de sa matière à l'état insoluble, membraneux, que le sagace observateur a cru être un rudiment d'organisation.

Il faut donc dissoudre la matière dans le dissolvant approprié, filtrer, déterminer la déviation du plan de polarisation ou rotation, évaporer un volume connu de la solution, dessécher à la température nécessaire et peser. De plus, comme la substance est rarement exempte de cendres, il faut incinérer et déduire les cendres du poids obtenu; après cette correction, on inscrit le poids de la matière active.

Lorsque le dissolvant est l'eau, le pouvoir rotatoire obtenu est celui de la matière active, en valeur absolue. Mais, si le dissolvant est un alcali, caustique ou carbonaté, il est clair que ce pouvoir est relatif à cette condition.

Dans un grand nombre de cas, j'ai dû prendre le pouvoir rotatoire en solution acétique. L'acide acétique étant volatil, on pouvait croire, je l'ai cru d'abord, que le résidu de l'évaporation et de la dessiccation à 140 degrés représentait, après l'incinération, le poids de la matière active. C'était une erreur : même à cette température, le résidu constitue une combinaison acétique, et comme la quantité d'acide retenu varie avec d'autres circonstances que la température, il s'ensuit que les résultats seraient, par ce fait, toujours incertains et non comparables. J'ai tourné la difficulté : ces combinaisons sont toutes destructibles par l'eau. Voici comment je procède : le résidu de l'évaporation d'un volume donné de la solution acétique est évaporé à température connue et pesé, s'il y a lieu; alors on l'arrose d'un volume d'eau très pure égal au volume employé; l'évaporation de cette eau étant effectuée et la matière de nouveau desséchée, on l'arrose une seconde fois, en opérant de même; il est facile de constater que cette eau devient encore acide et rougit le papier de tournesol; on évapore et dessèche une seconde fois; en général, trois ou quatre traitements semblables suffisent pour expulser tout l'acide

acétique et pour reconstituer la matière dans son état initial. Le résidu, séché à la température nécessaire, donne le poids de la matière active quand, après l'incinération, on a déduit les cendres. Avec un peu de soin et d'habitude, les causes d'erreur sont aussi diminuées que possible.

Pour le calcul, j'ai adopté la formule de M. Berthelot :

$$[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp},$$

dans laquelle v est le volume de la solution, p le poids de la matière active qu'elle contient, α_j la rotation et l la longueur du tube exprimée en décimètres.

Pouvoir rotatoire du blanc d'œuf en totalité[1]. — Pour obtenir le pouvoir rotatoire de la matière albuminoïde du blanc d'œuf purifié sans le coaguler, j'ai saturé la solution filtrée par un peu d'acide acétique, de façon à la rendre à peine acide au papier de tournesol sensible. La solution filtrée a été évaporée à l'étuve (50° cent.), puis progressivement à 60-70°, après l'avoir bien pulvérisée; alors la matière bien sèche a été lavée avec de l'alcool à 90° cent. et enfin à l'éther anhydre, afin de dissoudre les corps gras et la glucose. Après ce traitement, il est arrivé plusieurs fois que le blanc d'œuf est resté soluble. J'ai aussi pris le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf sans traitement, excepté après l'avoir desséché et redissous. La dissolution étant obtenue bien limpide et la rotation déterminée, on en mesure 5^{cc} ou 10^{cc}, on évapore dans une capsule de platine et dessèche à 120-140° cent. La pesée étant faite, on incinère sur une simple lampe à gaz, en évitant la volatilisation du chlorure de sodium; une nouvelle pesée donne le

[1] Le blanc de l'œuf est un produit de sécrétion, formé par les glandes de l'oviducte pendant que l'ovule y chemine et que l'œuf s'achève. Loin d'être un principe immédiat, c'est un mélange fort complexe; bien plus, il est quelque chose d'organisé, de structuré. On sera donc étonné, non pas que son pouvoir rotatoire soit variable, mais qu'il le soit si peu, étant formé essentiellement de trois substances albuminoïdes.

poids des cendres. Celles-ci étant soustraites de la première pesée, on a les éléments du calcul. Trouvé :

ROTATION α_j POUR $l=2$.	VOLUME v de LA SOLUTION.	POIDS de LA MATIÈRE p.	CENDRES dans LE VOLUME v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j=\frac{v\alpha_j}{lp}$.	OBSERVATIONS.
I. $\alpha_j=8°,2$ ↘..	5^{cc}	0^{gr},502	0^{gr},020	40°,8 ↘	Matière épuisée à l'alcool.
II. $=6,24$...	10	0 ,740	0 ,031	42 ,1	*Idem.*
III. $=3,5$....	5	0 ,226	0 ,009	38 ,7	Matière brute.
IV. $=2,52$...	5	0 ,158	0 ,007	39 ,9	Matière conservée à l'air pendant 15 jours.
V. $=2,45$...	5	0 ,150	0 ,007	40 ,8	Matière conservée à l'air pendant 6 mois.
VI. $=8,9$....	5	0 ,516	0 ,029	43 ,1	Matière brute.

Influence de l'acide chlorhydrique sur le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf. — Cette détermination était rendue nécessaire pour les comparaisons futures. A 38^{cc} de la solution qui a fourni le pouvoir rotatoire VI du tableau ajouté 20^{cc} d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique contenant 0^{gr},039 d'HCl pour 1^{cc}. La solution contient donc 0^{gr},78 d'acide HCl. On a, après avoir déterminé la rotation :

$$\alpha_j=6°,1 \searrow \quad l=2 \quad v=58^{cc} \quad p=3^{gr},922 \quad [\alpha]_j=45°,1 \searrow$$

L'acide chlorhydrique a pour effet d'augmenter le pouvoir rotatoire. Nous verrons plus loin que c'est l'indice d'un commencement d'altération. Mais, malgré cette augmentation, ce pouvoir est bien plus petit que celui de la caséine, du gluten et même de la fibrine; de façon qu'on ne peut pas, avec M. Bouchardat, conclure à l'unité substantielle de ces quatre substances.

Blanc d'œuf et acétates de plomb. — On sait que la solution de blanc d'œuf précipite à peine ou ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb, mais abondamment par le sous-acétate. Il arrive

pourtant que certains blancs d'œufs donnent un précipité très notable par l'acétate neutre. Nous verrons que la matière que l'on isole de ce dernier précipité est la même que celle qui est précipitée par le sous-acétate. Cela tient probablement à l'alcalinité plus grande de ces albumines. Quoi qu'il en soit, c'est en traitant le blanc d'œuf par le sous-acétate de plomb que M. Würtz en a isolé son albumine soluble. L'auteur a cru avoir ainsi obtenu la matière albuminoïde du blanc d'œuf; mais lorsque l'on a séparé avec le plus grand soin tout ce que l'extrait de saturne peut précipiter du blanc d'œuf, la liqueur, bien filtrée, donne par l'extrait de saturne ammoniacal un nouveau précipité aussi abondant que le premier. En isolant de ce second précipité la matière albuminoïde qu'il contient, par l'acide carbonique, comme on isole la matière albuminoïde du premier précipité, j'ai trouvé que c'était là encore un mélange. En effet, outre une albumine coagulable par la chaleur, il en contient une troisième que l'alcool précipite sans la rendre insoluble et que la chaleur ne coagule pas.

Des trois matières albuminoïdes du blanc d'œuf. — Pour abréger cette exposition, je nommerai *primovalbumine* celle que le sous-acétate de plomb précipite; *secondovalbumine* et *leucozymase* celles qui sont précipitées par l'extrait de saturne ammoniacal.

La *primovalbumine* s'isole du précipité bien lavé qui la contient, comme l'a indiqué M. Würtz, en traitant ce précipité par l'acide carbonique, enlevant ensuite le plomb resté en solution par un peu d'hydrogène sulfuré et coagulation commençante. On peut aussi ôter l'excès de plomb par l'emploi ménagé de l'acide sulfurique.

La *secondovalbumine* s'obtient en fractionnant les précipités. Si l'on rejette le premier précipité que forme l'extrait de saturne ammoniacal, pour recueillir celui qui vient après et mettre à part le troisième, on obtient un produit qui, isolé comme la primovalbumine, possède un pouvoir rotatoire différent de celui de cette substance, avec quelques propriétés qui le différencient en-

core. Mais on peut conclure à l'existence de la secondovalbumine par voie indirecte, comme il sera montré plus loin.

La *leucozymase* est cette partie que contient le troisième précipité par l'extrait de saturne ammoniacal, que l'alcool précipite sans la rendre insoluble. Ce troisième précipité, décomposé par l'acide carbonique, la liqueur privée de plomb par l'addition ménagée de l'acide sulfurique, et la nouvelle solution étant additionnée d'un grand excès d'alcool à 90° cent., il se forme un précipité blanc, floconneux, qui, recueilli, essoré, se dissout en partie dans l'eau. La secondovalbumine a été coagulée; la leucozymase est restée soluble. Après deux ou trois dissolutions et reprécipitations, elle est soluble sans résidu dans l'eau.

Étudions chacune de ces matières en particulier.

Primovalbumine. — Elle se distingue du blanc d'œuf par son pouvoir rotatoire, dont voici quelques déterminations :

ROTATION α_j, $l = 2$.	VOLUME v de LA SOLUTION.	POIDS p de LA MAT. ACT.	CENDRES dans LE VOLUME v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}$.	OBSERVATIONS.
I. $\alpha_j = 5°,9$ ↖.	36cc	3gr,002	0gr,022	35°,40 ↖	Extrait de la totalité du blanc d'œuf.
II. = 9 ,96..	5	0 ,735	0 ,020	33 ,90	*Idem.*
III. = 6 ,96..	5	0 ,510	0 ,013	34 ,10	*Idem.*
IV. = 5 ,6...	5	0 ,417	0 ,003	33 ,57	Extrait de la partie épaisse du blanc.
V. = 4 ,69..	5	0 ,342	0 ,002	34 ,20	Extrait de la partie fluide du blanc.
VI. = 3 ,82..	5	0 ,273	0 ,002	34 ,98	Extrait de la totalité du blanc.
VII. = 2 ,3...	5	0 ,122	0 ,003	35 ,40	Matière dissoute par l'extrait de saturne en excès et isolée de la solution.
VIII. = 3 ,2...	5	0 ,225	0 ,0004	35 ,5	Extrait du précipité par l'acétate neutre.
IX. = 5 ,32..	5	0 ,382	0 ,001	34 ,8	Extrait de la totalité du blanc.
X. = 5 ,65..	10	0 ,896	0 ,004	31 ,5	*Idem.*
XI. = 3 ,25..	10	0 ,483	0 ,002	33 ,6	*Idem.*
XII. = 6 ,7...	5	0 ,5	0 ,002	33 ,5	*Idem.*
XIII. = 5 ,9...	5	0 ,417	0 ,003	35 ,37	*Idem.*
Moyenne..... $[\alpha]_j = 34°,14$ ↖					

Il y avait quelque importance à déterminer le pouvoir rotatoire de cette substance dans plusieurs circonstances. On sait que dans le blanc d'œuf il y a deux zones d'inégale fluidité : on remarquera que le pouvoir rotatoire est le même pour la matière extraite séparément des deux. Le pouvoir rotatoire du produit précipité par l'acétate neutre est aussi le même. Enfin, pour prouver que l'extrait de saturne ne modifie pas la primovalbumine, on a précipité sa solution par ce réactif, et le précipité a été redissous dans un excès de sous-acétate; une addition d'ammoniaque a séparé le primovalbuminate de cette solution; or la primovalbumine, séparée de ce nouveau précipité, a conservé son pouvoir rotatoire (VII). On doit donc admettre que la primovalbumine qui préexiste dans le blanc d'œuf n'est pas un produit de transformation par les réactifs. Bref, on ne peut pas confondre cette substance avec le blanc d'œuf.

Je me suis assuré que la primovalbumine ne contient pas d'acide acétique combiné; ce qu'avait déjà prouvé M. Würtz.

La primovalbumine solide a l'apparence du blanc d'œuf desséché, mais elle est blanche, rarement un peu jaune ou rosée. Lorsqu'elle a été longtemps conservée dans le vide, elle se dissout encore dans l'eau, mais en laissant toujours un peu de produit insoluble: sa solution aqueuse est toujours capable de rougir le papier de tournesol; fait déjà observé par M. Würtz.

Action de la chaleur. — La matière, séchée dans le vide jusqu'à poids constant, puis chauffée progressivement jusqu'à 100° et 140°, perd 6.187 p. o/o d'eau; ce qui, en tenant pour vraie la formule de M. Lieberkühn, représente, pour la matière séchée dans le vide :

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}, 6HO.$$

Mais ce qui est très intéressant, si l'action de la chaleur n'a pas été trop prolongée et n'a pas dépassé 140°, une grande partie est restée soluble dans l'eau, sans aucune altération, ce que dé-

montre le pouvoir rotatoire, car j'ai trouvé, pour la matière ainsi traitée :

$$\alpha_j = 2^\circ,39 \searrow \quad l = 2 \quad v = 10^{cc} \quad p = 0,348, \text{ cendres } 0,002$$

$$[\alpha]_j = 34^\circ,3 \searrow$$

Cependant, si l'action de la chaleur est prolongée, sans changer de poids, la matière devient en grande partie insoluble :

Matière séchée à 140°, restée soluble $1^{gr},062$,
Chauffé encore pendant trois heures à 140°, $1^{gr},0615$,

dont plus des trois quarts sont devenus insolubles.

Coagulabilité. — Une solution qui contient 6 à 7 p. 0/0 de primovalbumine commence à louchir à 60-64° cent.; des flocons apparaissent à 66°; la solution se prend en masse à 70° cent.

Action de quelques réactifs. — La solution précipite par l'acétate neutre de plomb; le précipité se dissout difficilement dans un excès de réactif ou de dissolution albumineuse.

Elle précipite par le sous-acétate; le précipité est très soluble dans un excès de réactif, mais plus difficilement dans la solution albumineuse.

Elle n'est pas précipitée par l'acide phosphorique ordinaire.

Elle est précipitée par l'acide métaphosphorique; le précipité est insoluble dans un excès du précipitant.

L'acide nitrique la précipite abondamment; le précipité est soluble dans l'acide concentré.

Elle précipite en blanc par une solution de nitrate de bioxyde de mercure : le mélange chauffé rougit.

La primovalbumine se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant à chaud; bientôt la solution prend une belle teinte violette.

Influence de l'alcalinité et de l'acidité sur le pouvoir rotatoire de la

primovalbumine. — Ces expériences sont faites pour répondre au préjugé qui attribue une influence aux petites quantités de matière étrangère pour expliquer les différences de propriétés des matières albuminoïdes.

a. Carbonate de soude. — A une solution de primovalbumine dont le pouvoir rotatoire était $-34°,8$, on ajoute pour la quantité d'albumine qu'elle contient 1.05 p. o/o de carbonate de soude : la solution a sensiblement l'alcalinité du blanc d'œuf. Trouvé :

$$\alpha_j = 5° \searrow \quad l = 2 \quad v = 5^{cc} \quad p = 0^{gr},349, \text{ cendres } 0^{gr},036$$
$$[\alpha]_j = 35°,8 \searrow$$

Le pouvoir rotatoire s'élève un peu.

La solution ainsi alcalisée louchit à 61°; flocons à 62°-63°, commence à se prendre à 70°-72°.

b. Carbonate d'ammoniaque. — A la même matière on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque, pour rendre la liqueur à peine alcaline :

$$\alpha_j = 4°,9 \searrow \quad l = 2 \quad v = 5^{cc} \quad p = 0^{gr},349, \text{ cendres } 0^{gr},001$$
$$[\alpha]_j = 35°,1 \searrow$$

La solution louchit à 75°; flocons à 77°; pris en masse à 80°.

c. Acide acétique. — La solution de la même matière est fortement rendue acide par l'acide acétique. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique :

$$\alpha_j = 5°,4 \searrow \quad l = 2 \quad v = 5^{cc} \quad p = 0^{gr},376, \text{ cendres } 0^{gr},001$$
$$[\alpha]_j = 35°,9 \searrow \text{ [1]}$$

[1] Dans la Note des *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1528, le pouvoir rotatoire $-32°,7$ a été donné sans destruction de la combinaison acétique.

La solution acétique s'épaissit à 62° et se prend en gelée transparente à 68° centigr.

d. Acide chlorhydrique. — Une solution de primovalbumine dont le pouvoir rotatoire était $-35^\circ,5$ contenait $1^{gr},256$ de matière active, cendres déduites, on y ajoute $0^{gr},156$ d'HCl sous le volume 27^{cc}. Trouvé :

$$\alpha_j = 3^\circ,22 \searrow \quad l=2 \quad v=27^{cc} \quad p=1^{gr},256 \quad [\alpha]_j = 34^\circ,6 \searrow$$

La solution se prit vers 50° cent. en une masse gélatineuse.

Ces expériences démontrent que les acides et les alcalis ont peu d'influence sur la grandeur du pouvoir rotatoire dans les conditions précédentes. Il en serait autrement pour les acides concentrés.

Secondovalbumine et leucozymase. — L'expérience que je vais rapporter est nécessaire, car elle permet de conclure que la secondovalbumine peut être déterminée sans l'isoler. Supposons que l'on ait précipité la primovalbumine très exactement par l'extrait de saturne. Les eaux mères séparées du précipité plombique contiendront les deux autres matières. Ces eaux mères contiennent un excès d'oxyde de plomb, que l'on enlève exactement par l'acide sulfurique étendu. Les nouvelles liqueurs ne se colorent presque plus par l'hydrogène sulfuré. Alors on y ajoute trois à quatre volumes d'alcool à 95° cent., c'est-à-dire autant qu'il en faut pour précipiter toute la matière albuminoïde. Le précipité floconneux qui se produit est d'une blancheur parfaite et abondant; recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool à 80° cent. et essoré, il est trouvé en partie soluble dans l'eau, et la matière peut être reprécipitée de sa solution par l'alcool.

Il y avait donc dans les eaux mères *une matière que l'alcool coagule,* c'est-à-dire rend insoluble, et *une autre* qu'il *précipite* mais ne *coagule point.*

Supposons maintenant qu'au lieu de la précipiter par l'alcool, la

liqueur soit mise à concentrer à l'étuve, 40-50° cent. Le produit concentré, filtré pour séparer un peu de matière insoluble, réduit le réactif cupropotassique. Employé 28^{cc} de cette solution; la rotation est $\alpha_j = 7°,5 \searrow$. Mais cette rotation est celle d'un mélange. Pour y doser la secondovalbumine que l'alcool coagule, on a réuni exactement toutes les liqueurs, rincé le tube dans lequel on avait observé, ajouté de l'alcool, et par surcroît évaporé les liqueurs au bain-marie, presque à siccité; alors repris par l'eau, recueilli le produit insoluble sur un filtre taré, lavé et recueilli les eaux de lavage. Les nouvelles liqueurs ont été ramenées exactement à 28^{cc}. Le filtre taré et la matière coagulée, séchés à 140°, ont donné le poids de l'albumine, $1^{gr},406$. La rotation des nouvelles liqueurs ramenées à 28^{cc} était $\alpha_j = 2° \searrow$; la rotation étant de même sens, il a suffi de la retrancher de la première pour obtenir la rotation qui avait été imprimée par la matière coagulée, savoir $\alpha_j = 5°,5 \searrow$. On a donc:

$$\alpha_j = 5°,5 \searrow,\ l = 2,\ v = 28^{cc},\ p = 1^{gr},406,\ [\alpha]_j = 54°,8 \searrow$$

Ce pouvoir rotatoire, qui est celui de la secondovalbumine, sera vérifié directement.

Les 28^{cc} contenaient la leucozymase et de la glucose dextrogyre. Nous verrons, en effet, que l'on peut extraire la leucozymase des liqueurs qui la contiennent en coagulant par la chaleur la secondovalbumine mêlée avec elle.

Reprenons maintenant l'étude de ces deux substances.

Secondovalbumine. — Elle s'extrait à l'état soluble du précipité plombique moyen, formé par l'extrait de saturne ammoniacal dans les eaux mères de la précipitation de la primovalbumine plombique. Après l'avoir décomposé par l'acide carbonique, enlevé aux liqueurs obtenues l'excès de plomb, etc., il n'y a plus qu'à les concentrer, pour en prendre le pouvoir rotatoire ou pour obtenir la matière desséchée.

Voici le tableau de la détermination de plusieurs pouvoirs rotatoires de secondovalbumine :

ROTATION α_j, $l = 2$.	VOLUME v de LA SOLUTION.	POIDS de LA MATIÈRE p.	CENDRES dans LE VOLUME v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}$.	OBSERVATIONS.
I. $\alpha_j = 9°,1 \searrow$.	5^{cc}	$0^{gr},401$	$0^{gr},03$	$56°,1 \searrow$	La solution contient un peu de matière non coagulable.
II. $= 10,5$...	5	0,479		54,8	
III. $= 5,4$...	5	0,258		52,3	
IV. $= 4,8$...	5	0,230	0,002	52,2	Observée 10 ans après sa préparation.
V. $= 6,2$...	5	0,308	0,002	50,3	La solution louchit par le sous-acétate.
VI. $= 4,9$...	5	0,220	0,002	53,5	
Moyenne..... $[\alpha]_j = 53°,2 \searrow$					

A l'état solide elle offre la cassure du blanc d'œuf sec, mais je n'ai jamais pu l'obtenir incolore; elle est toujours un peu rouge. Les fragments sont d'ailleurs transparents; les cendres qu'elle laisse ne sont point alcalines. Elle paraît être un peu moins acide que la primovalbumine.

Coagulabilité. — La solution d'une secondovalbumine — 57°,7, contenant un peu de leucozymase et 5 à 6 p. 0/0 de matière, louchit à 69°, donne des flocons à 71° et se prend en masse à 77-78° cent. Elle est donc moins coagulable par la chaleur que la primovalbumine.

Action de quelques réactifs. — La solution de secondovalbumine, même étendue, précipite par l'*acide nitrique* et par l'*acide métaphosphorique*, comme celle de primovalbumine.

Elle précipite également par le nitrate de bioxyde de mercure; le précipité, qui est blanc, devient rouge quand on chauffe.

Une solution, même assez concentrée, n'est pas précipitée par l'acétate neutre de plomb, ni par le sous-acétate; si on ajoute une

trace d'ammoniaque, il y a aussitôt précipité, lequel est soluble dans l'acétate neutre et dans le sous-acétate.

La secondovalbumine répand en brûlant l'odeur de corne brûlée; elle se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant et, si l'on chauffe, la solution prend bientôt une belle coloration violette.

La secondovalbumine se distingue de la primovalbumine surtout par son pouvoir rotatoire et par la manière d'agir des acétate et sous-acétate de plomb.

Influence de l'alcalinité et de l'acidité sur le pouvoir rotatoire de la secondovalbumine. — Une solution de cette albumine avait donné :

$$\alpha_j = 6°,4 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},28, \text{ cendres } 0^{gr},005, \ [\alpha]_j = 57° \searrow$$

a. On a ajouté quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude à la solution, de façon à la rendre très légèrement alcaline. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,5 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},192, \text{ cendres } 0^{gr},04, \ [\alpha]_j = 58°,6 \searrow$$

Avec cette alcalinité et cette concentration, la solution ne coagule pas, devient à peine un peu plus épaisse à 90° cent.

a'. Un autre échantillon — 56°,7 donne une solution qui louchit à 65° et coagule à 75°. On y ajoute très peu de carbonate de soude, de façon que l'alcalinité soit semblable à celle du blanc d'œuf. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,38 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},192, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 56°,7 \searrow$$

Dans ces conditions et cette concentration la solution commence à louchir à 70° et coagule à 85° cent.

b. A la solution *a* on ajoute environ un douzième de son volume d'acide acétique. Trouvé :

$\alpha_j = 4^\circ,44 \searrow$
$l = 2$, $v = 5^{cc}$, $p =$ { composé acétique à 140° $0^{gr},208$........ $[\alpha]_j = 53^\circ,3 \searrow$; composé acétique détruit à 140° $0^{gr},191$.... $[\alpha]_j = 58^\circ,1 \searrow$ }

La solution devient visqueuse à 85° cent.

c. L'influence de l'acide chlorhydrique est à noter. Une solution de secondovalbumine a donné :

$$\alpha_j = 6^\circ,2 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},308, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 50^\circ,2 \searrow$$

A 20cc de cette solution on ajoute 10cc d'acide chlorhydrique étendu contenant $0^{gr},39$ d'acide réel ; elle reste parfaitement transparente ; on a :

$$\alpha_j = 4^\circ,6 \searrow, \; l = 2, \; v = 30^{cc}, \; p = 1^{gr},232, \; [\alpha]_j = 56^\circ \searrow$$

c'. Cette augmentation a paru si considérable que l'expérience a été répétée sur un autre produit, qui avait donné :

$$\alpha_j = 4^\circ,8 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},23, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 52^\circ,2 \searrow$$

A 15cc de la même solution ajouté 3cc,5 d'acide chlorhydrique étendu (acide réel $0^{gr},14$). La nouvelle solution mesure 19cc et contient $0^{gr},713$ de matière active. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ,44 \searrow, \; l = 2, \; v = 19^{cc}, \; p = 0^{gr},713, \; [\alpha]_j = 59^\circ,1 \searrow$$

c''. Une troisième secondovalbumine a donné :

$$\alpha_j = 4^\circ,9 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},229,\ [\alpha]_j = 53^\circ,5 \searrow$$

A 31^{cc} de la solution ajouté 5^{cc} du même acide chlorhydrique, acide réel $0^{gr},2$. Dans 36^{cc} de solution, matière active $1^{gr},42$. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ,7 \searrow,\ l = 2,\ v = 36^{cc},\ p = 1^{gr},42,\ [\alpha]_j = 59^\circ,6 \searrow$$

Il est donc bien certain que l'acide chlorhydrique tend à élever le pouvoir rotatoire, comme pour le blanc d'œuf.

Quoi qu'il en soit, la présence des alcalis et des acides laisse à la secondovalbumine le caractère de son pouvoir rotatoire.

Leucozymase. — Cette substance est certainement la plus curieuse du blanc d'œuf, celle aussi dont la découverte a été la plus inattendue; elle achève de prouver que le blanc d'œuf n'est point un principe immédiat.

Nous avons vu qu'elle s'extrait des liqueurs dont on a séparé la primovalbumine, et du dernier tiers de la précipitation par le sous-acétate de plomb ammoniacal.

Après plusieurs précipitations par l'alcool de sa solution aqueuse, on l'obtient parfaitement blanche, soluble sans résidu dans l'eau et non coagulable par la chaleur.

Il sera démontré plus loin qu'elle préexiste dans le blanc d'œuf, et que l'on peut l'en extraire sans l'emploi des moyens précédents.

A l'état solide, elle a tout à fait l'aspect de la primovalbumine; elle est incolore, un peu jaunâtre ou rougeâtre, selon le procédé qui la fournit.

Lorsqu'elle a été desséchée, elle se redissout dans l'eau sans résidu appréciable.

Voici le tableau des déterminations de son pouvoir rotatoire.

ROTATION α_j, $l = 2$.	VOLUME v de LA SOLUTION.	POIDS de LA MATIÈRE p.	CENDRES dans LE VOLUME v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}$.	OBSERVATIONS.
I. $\alpha_j = 8°,3$ ↘.	5^{cc}	$0^{gr},263$	$0^{gr},015$	79°,5 ↘	Extraits du précipité plombique.
II. = 10 ,6...	5	0 ,340	0 ,01	77 ,9	*Idem.*
III. = 6 ,5...	10	0 ,420	0 ,012	77 ,6	*Idem.*
IV. = 5 ,75..	5	0 ,185	//	77 ,7	*Idem.*
V. = 13 ,3...	5	0 ,41	0 ,007	81 ,1	Préparée à Paris, d'œufs d'une grosseur énorme.
VI. = 7 ,77..	5	0 ,24	0 ,007	80 ,9	La même, après avoir été portée à l'ébullition.
VII. = 8 ,56..	5	0 ,265	0 ,004	80 ,7	La même, maintenue sèche une heure à 100°.
VIII. = 10 ,55..	5	0 ,35	0 ,03	75 ,3	Matière contenant énormément de cendres.
IX. = 10 ,88..	5	0 ,352	0 ,031	77 ,2	Avec addition d'un peu de carbonate de soude.
X. = 8 ,1...	5	0 ,271	0 ,002	74 ,7	Extraite directement sans précipitation plombique.
XI. = 5 ,2...	5	0 ,158	0 ,003	82 ,2	*Idem.*
XII. = 8 ,71..	5	0 ,275	0 ,005	79 ,0	*Idem.*
			Moyenne.....	78°,6 [1]	

[1] Dans plusieurs occasions, notamment dans la Note des *Comptes rendus* (1873), j'ai donné pour pouvoir rotatoire à la leucozymase — 70°,8; je ne l'avais pas encore obtenue aussi pure.

Les cendres que laisse la leucozymase sont quelquefois alcalines; elles le sont toujours quand on l'a extraite directement, mais par des précipitations répétées elle peut être obtenue si pure que l'alcalinité des cendres peut être rendue aussi faible que l'on veut; les matières minérales ne sont donc pour rien dans sa solubilité.

Tant qu'elle est impure, c'est-à-dire tant qu'elle contient encore un peu de secondovalbumine, sa solution précipite sous la forme de flocons par l'alcool; mais lorsqu'elle est très pure et qu'elle se redissout absolument sans résidu après cette précipitation, le précipité qu'elle forme s'agglomère sous la forme d'une masse gluante.

Il peut arriver qu'une solution de leucozymase se trouble sans précipiter par une addition d'alcool; c'est un indice de pureté: l'addition de quelques gouttes d'une solution d'acétate de soude, ou même d'acide acétique (acétate d'eau), détermine aussitôt la formation du précipité.

Action de la chaleur. Coagulabilité. — Les solutions de leucozymase pure ne coagulent pas par la chaleur; c'est un autre indice de pureté. La chaleur, l'ébullition de la solution, ou la matière sèche maintenue à 100°, ne modifient ni sa solubilité, ni son pouvoir rotatoire, comme on le voit par les expériences VI et VII du tableau du pouvoir rotatoire. Dans une expérience, la température a été maintenue pendant une demi-heure à 120°; la matière est restée soluble. Il y a pourtant une circonstance où la leucozymase peut être coagulée : c'est lorsqu'on la chauffe avec l'acide acétique.

Action de quelques réactifs sur la leucozymase. — La solution de leucozymase, obtenue de n'importe quelle façon, avant ou après l'ébullition, ne donne lieu à la formation d'aucun précipité par les acétates neutres ou basiques de plomb; elle précipite en masse par l'extrait de saturne ammoniacal; le précipité est soluble dans l'acétate neutre ou basique.

L'acide nitrique y produit un louche, qui disparaît dans le plus petit excès d'acide; la solution nitrique se colore rapidement en jaune.

L'acide métaphosphorique y produit un léger trouble, qui paraît s'accentuer par la chaleur.

Le nitrate acide de bioxyde de mercure y produit un précipité blanc soluble à chaud dans un excès de réactif, avec coloration rouge.

L'acide chlorhydrique fumant dissout aisément la leucozymase; si l'on chauffe la solution, elle se colore bientôt en violet un peu rouge.

La leucozymase répand faiblement l'odeur de corne brûlée à l'incinération; cette odeur rappelle celle du pain grillé.

Cette substance, par ses réactions, est donc bien une matière albuminoïde.

Enfin, elle est assez soluble dans l'alcool faible pour que le précipité formé par l'alcool dans une solution se redissolve aussitôt par une addition suffisante et peu considérable d'eau.

A ces caractères, qui la distinguent éminemment, il faut ajouter qu'elle est une zymase, ce qui sera démontré plus loin.

Influence de l'alcalinité et de l'acidité sur le pouvoir rotatoire de la leucozymase. — Cette étude a été faite en procédant comme pour la secondovalbumine.

a. Une solution de leucozymase — 75°,7 est additionnée de quelques gouttes de carbonate de soude dissous. Trouvé :

$$\alpha_j = 10{,}88 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},352,\ \text{cendres } 0^{gr},031,$$
$$[\alpha]_j = 77^{\circ},2 \searrow$$

La solution était franchement alcaline; elle forme une pellicule pendant l'évaporation, mais ne coagule pas. La rotation de la solution avant l'addition du carbonate était — 10°,6. L'effet du carbonate est donc d'élever un peu le pouvoir rotatoire.

b. A la solution de leucozymase bouillie et chauffée qui avait donné :

$$\alpha_j = 8^{\circ},56 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},265,\ \text{cendres } 0{,}004,$$
$$[\alpha]_j = 80^{\circ},7 \searrow$$

on a ajouté 1^{cc} d'acide acétique pour 10^{cc}. Trouvé :

$$\alpha_j = 7^{\circ},27 \searrow,\ l = 2,\ v = 11^{cc},\ p = 0^{gr},53,\ [\alpha]_j = 75^{\circ},44 \searrow$$

L'acide acétique abaisse donc notablement le pouvoir rotatoire.

Pour contrôler ce résultat et s'assurer que la leucozymase peut fixer de l'acide acétique, 5^{cc} de la solution acide sont évaporés et le résidu séché à 110°; ensuite, le composé acétique a été détruit en évaporant avec l'eau pure.

Composé acétique à 110°....................	$0^{gr},2825$
Après destruction du composé, dessiccation 140°.	$0\ ,2440$
Augmentation (acide acétique fixé).	$0^{gr},0385$

Si l'on prend pour valeur de p le poids $0^{gr},244$ dans 5^{cc}, on obtient pour le pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = 7°,27 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},244,\ [\alpha]_j = 74°,5 \searrow$$

On voit, par cet exemple, quels sont les écarts possibles par la méthode indirecte, qui détermine p par la destruction du composé acétique.

b'. Une autre expérience a donné :

Avant l'addition de l'acide acétique :

$$\alpha_j = 8°,71 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},275,\ \text{cendres } 0,005,$$
$$[\alpha]_j = 79°,1 \searrow$$

Après l'addition de l'acide acétique, destruction du composé acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 8°,33 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},273,\ \text{cendres } 0^{gr},005,$$
$$[\alpha]_j = 76°,2 \searrow$$

Le fait de la diminution est donc constant, mais assez peu considérable pour ne pas effacer le caractère du pouvoir rotatoire de la leucozymase.

Le composé acétique de l'expérience b, après dessiccation à 110° et expulsion de l'acide acétique, a été desséché à 140°. La

matière était devenue insoluble en très grande partie. La matière coagulée se dissout difficilement dans l'acide chlorhydrique fumant à chaud, et la coloration violette rougeâtre se développe comme avec la leucozymase non coagulée.

c. Une solution de leucozymase a donné :

$$\alpha_j = 6^\circ,44 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},208, \ \text{cendres } 0,002, \quad [\alpha]_j = 77^\circ,4 \searrow$$

A $11^{cc},5$ de cette solution ajouté 1^{cc} d'acide chlorhydrique étendu ($0^{gr},12$ d'acide réel). Le volume est $12^{cc},5$, et le poids de la matière active 0,4784. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ,55 \searrow, \ l = 2, \ v = 12^{cc},5, \ p = 0^{gr},4784, \ [\alpha]_j = 72^\circ,5 \searrow$$

c'. Une autre expérience a donné :

$$\alpha_j = 7^\circ,5 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},258, \ \text{cendres } 0,001, \quad [\alpha]_j = 72^\circ,7 \searrow$$

A 18^{cc} de la solution, contenant $0^{gr},929$ de leucozymase, ajouté 2^{cc} d'acide chlorhydrique étendu ($HCl = 0,24$). Trouvé :

$$\alpha_j = 6^\circ 36 \searrow, \ l = 2, \ v = 20^{cc}, \ p = 0^{gr},929, \ [\alpha]_j = 68^\circ,2 \searrow$$

L'acide chlorhydrique abaisse réellement le pouvoir rotatoire de la leucozymase, mais sans lui faire perdre son caractère.

Nous avons vu que l'acide chlorhydrique élève, au contraire, le pouvoir rotatoire de la secondovalbumine.

La leucozymase est une substance distincte par tout l'ensemble de ses propriétés. Elle préexiste dans le blanc d'œuf, car les moyens qui ont été mis en usage pour l'extraire ne sont pas de ceux qui sont capables d'opérer des dédoublements. Mais l'importance de cette matière, dans l'économie de ce mémoire, était

trop grande pour qu'on n'essayât pas de donner la démonstration directe du fait.

La leucozymase préexiste dans le blanc d'œuf. Nouveau procédé d'extraction. — J'ai autrefois tenté d'isoler une zymase du blanc d'œuf en le précipitant par l'alcool, mais je n'ai rien obtenu de net. J'ai repris l'expérience dans les conditions suivantes :

Une certaine quantité de blancs d'œufs bien frais et paraissant fécondés est mêlée avec son volume d'eau, battue et passée par un linge fin.

1° Un tiers de la solution, sans aucune addition, est précipité par trois volumes d'alcool à 90-92° cent. Le précipité a quelque chose de l'apparence d'une gelée : il n'est pas blanc mat. Sa filtration et le lavage à l'alcool sont lents. Le produit bien essoré est repris par l'eau : presque rien ne se dissout; les liqueurs filtrées louchissent à peine par l'addition d'une grande quantité d'alcool. Il ne faudrait pourtant pas conclure à la non-existence de la leucozymase dans le blanc d'œuf.

2° Un autre tiers est additionné d'acide acétique de façon à rendre la liqueur très acide (10^{cc} d'acide acétique à 3 ou 4 éq. d'eau pour 10 blancs d'œufs) : il se fait un trouble et un précipité floconneux, qu'on sépare en passant par un linge fin[1]. La

[1] Il m'est arrivé plusieurs fois d'observer que la solution de blanc d'œuf battu avec son volume d'eau pouvait être chauffée à 80 et même 90° cent. ou au delà, sans coaguler : une très petite quantité d'acide acétique suffit alors pour amener la coagulation instantanée. Il faut tenir compte de ce fait dans la préparation de la caséine. — J'ai observé, en outre, comme dans la circonstance présente, que la solution du blanc d'œuf dans son volume d'eau, battue, passée par un linge, quelquefois filtrée et bien limpide, possédant la viscosité connue, se troublait par l'addition de l'acide acétique pour l'aciduler et laissait se séparer un précipité floconneux, tandis que la solution perdait sa viscosité. — Quelle est cette matière que l'acide acétique précipite ? Seraient-ce des débris de membranes ? C'est elle, évidemment, qui est cause de la viscosité. Est-ce elle qui empêche d'extraire la leucozymase dans la précipitation directe du blanc d'œuf non acidulé ? Est-elle le résultat d'un dédoublement ?

nouvelle solution est aussitôt précipitée par 3 volumes d'alcool à 90-92° cent. Le précipité est blanc mat, et non gélatineux. Recueilli après lavage à l'alcool, bien égoutté et essoré, repris par l'eau en bien divisant la matière pour faire une bouillie claire et jeté sur un filtre, le liquide filtré précipite abondamment par l'alcool; on lave à l'eau jusqu'à ce que l'alcool ne produise plus de trouble dans la liqueur.

3° Le dernier tiers est pareillement acidulé par l'acide acétique, puis mis à coaguler dans un bain d'eau bouillante. Le coagulum étant formé, jeté sur un filtre et lavé avec de l'eau, le liquide filtré précipite très notablement par l'addition de l'alcool.

Les précipités formés dans 2° et 3° sont de la leucozymase. Ils sont redissous et filtrés pour séparer la matière qui se coagule encore; les nouvelles solutions sont précipitées par l'alcool jusqu'à ce que la matière soit pure; en effet, après deux, trois ou quatre précipitations, la matière est absolument soluble dans l'eau, sans résidu.

Dans trois préparations, les pouvoirs rotatoires ont été :

a. Produit obtenu sans coagulation :

$$\alpha_j = 8°{,}1 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}271,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,$$
$$[\alpha]_j = 74°{,}7 \searrow$$

b. Produit obtenu après coagulation :

$$\alpha_j = 5°{,}2 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}158,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}003,$$
$$[\alpha]_j = 82°{,}2 \searrow$$

c. Autre produit obtenu sans coagulation :

$$\alpha_j = 8°{,}71 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0{,}275,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}005,$$
$$[\alpha]_j = 79° \searrow$$

La matière est donc bien la leucozymase. Et ces expériences,

du moins celle où l'addition de l'alcool succède immédiatement à l'addition de l'acide acétique, prouvent que la matière préexiste dans le blanc d'œuf.

Voici maintenant l'expérience qui légitime le nom que je lui ai donné, et qui, à son tour, prouve que le blanc d'œuf la contient.

La leucozymase fluidifie l'empois de fécule; le blanc d'œuf possède la même propriété. — A 25 grammes d'empois au trentième on ajoute $0^{gr},3$ de leucozymase récente, n'ayant pas subi l'action de la chaleur et dissoute dans un peu d'eau. A la température de 40 à 50 degrés, la fluidification est complète au bout de 10 à 12 heures. Le produit fluidifié, parfaitement limpide et incolore, filtré, a été observé pour déterminer le pouvoir rotatoire de la matière dissoute. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^{\circ},85 \diagup, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, p = 0^{gr},068, \text{ cendres } 0^{gr},02,$$
$$[\alpha]_j = 209^{\circ},5 \diagup$$

C'est le pouvoir rotatoire de la fécule soluble, à 3 degrès près. Si le nombre est plus petit, c'est que dans la valeur de p se trouve comprise le peu de leucozymase employée. En effet, il n'y a pas une trace de glucose, et la solution bleuit en bleu par l'iode.

La leucozymase de cette expérience provenait de la précipitation par l'extrait de saturne ammoniacal; mais le résultat est le même si l'on emploie celle qui s'obtient directement du blanc d'œuf acidulé par l'acide acétique et non coagulé par la chaleur.

A l'égard du blanc d'œuf, voici l'expérience. Elle avait été faite longtemps avant que j'eusse isolé la leucozymase. Elle date de 1868. La voici, telle que je la retrouve dans mes notes :

« Mis le blanc de l'œuf dont le jaune[1] a été employé à la précédente expérience dans de l'eau; battu, filtré, et constaté que la li-

[1] L'expérience sur le jaune sera reproduite au chapitre *jaune d'œuf*.

queur filtrée ne contient pas de microzymas. Introduit de la dissolution de cette albumine dans de l'empois créosoté. Une heure après, aucune trace de fluidification; douze heures après, fluidification complète. La liqueur filtrée bleuit par l'iode. On voit quelques granulations moléculaires dans le mélange fluidifié, pas autre chose. »

J'ai refait cette expérience dans les conditions suivantes. A 40^{cc} d'empois au 30e on ajoute 10^{cc} de blanc d'œuf battu avec son volume d'eau et bien filtré. Mis à l'étuve (40-45°). Deux heures après, l'empois avait beaucoup perdu de sa consistance; douze heures plus tard, la fluidification était complète. La solution chauffée coagule mal, mais en filtrant elle fournit un liquide qui colore en bleu par l'iode.

Rapport des trois matières albuminoïdes du blanc d'œuf. — J'ai essayé de déterminer dans quel rapport ces trois matières existent dans le blanc d'œuf. L'opération a été faite sur cinq blancs d'œufs assez volumineux.

La solution a été précipitée très exactement par le sous-acétate de plomb. Le précipité bien lavé à été décomposé par l'acide carbonique, et l'excès de plomb enlevé par l'acide sulfurique. La solution a été précipitée par l'alcool bien complètement. Le précipité est recueilli sur un filtre taré, lavé et séché.

Les liqueurs séparées du précipité plombique sont traitées par l'acide sulfurique pour enlever le plomb, et le nouveau liquide, filtré, précipité par un grand excès d'alcool à 95° cent. Constaté que les liqueurs alcooliques séparées du précipité et distillées ne contiennent plus rien de précipitable par l'alcool. Le précipité recueilli sur un filtre taré, lavé à l'alcool, essoré, est repris par l'eau et lavé sur le filtre aussi longtemps que quelque chose se dissout. La solution aqueuse, convenablement concentrée, est de nouveau précipitée par l'alcool; le produit recueilli, essoré, est repris par l'eau : il est trouvé soluble, sauf un léger résidu. Il y a 25^{cc} de cette solution, dont 10^{cc}, évaporés et séchés, laissent 0^{gr},45 de ré-

sidu, soit $1^{gr},125$ pour la totalité. Les filtres tarés avec les produits insolubles sont pesés à leur tour. Trouvé :

Primovalbumine	$5^{g},45$
Secondovalbumine	4,22
Leucozymase	1,125

Ces nombres sont sensiblement : : 5 : 4 : 1.

Une autre opération, en précipitant par l'alcool du blanc d'œuf acidulé par l'acide acétique, a donné :

Albumines coagulées réunies	6,62
Leucozymase	0,91

ce qui fait, pour 10 parties :

Albumines coagulées	8,8
Leucozymase	1,2

un peu plus de leucozymase que ne l'exige les rapports précédents.

Il résulte de là que l'unité de poids de blanc d'œuf contient les trois matières dans les rapports suivants :

$$\frac{5}{10}+\frac{4}{10}+\frac{1}{10}=\frac{1}{2}+\frac{2}{5}+\frac{1}{10}=1$$

Or, puisque pour la même longueur du tube où se fait l'observation, et le même volume, le pouvoir rotatoire est proportionnel aux poids, en prenant respectivement -34, -53, -78 pour les pouvoirs moyens de la primovalbumine, de la secondovalbumine et de la leucozymase, le pouvoir rotatoire de leur mélange dans le blanc d'œuf est donné par la relation :

$$[\alpha]_j=-\left(34\times\frac{1}{2}+53\times\frac{2}{5}+78\times\frac{1}{10}\right)=46^\circ\nwarrow$$

nombre qui n'est pas trop éloigné de celui du blanc d'œuf ou de certains blancs d'œufs.

Relation des albumines du blanc d'œuf avec l'acide acétique. — La primovalbumine et la secondovalbumine possèdent quelques-unes des propriétés du blanc d'œuf, notamment la coagulabilité par la chaleur et par l'alcool, bien que se manifestant un peu autrement au regard attentif. Ces propriétés se manifestent d'une autre manière dans des liqueurs étendues ou concentrées : il se forme des flocons si les solutions ne sont pas trop étendues, le tout se prend en masse si elles sont concentrées. Ces propriétés peuvent donc, jusqu'à un certain point, être considérées comme indépendantes des matières minérales, puisque la primovalbumine aussi bien que l'autre sont très sensiblement de la matière organique pure, puisqu'elles peuvent laisser seulement 4 à 9 millièmes de cendres. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que le blanc d'œuf est alcalin, que les solutions aqueuses sont quelquefois incoagulables par la chaleur, tandis que les primo- et secondovalbumine le sont toujours en solutions pas trop étendues. On rend le blanc d'œuf toujours coagulable en saturant exactement son alcalinité par un peu d'acide acétique, ce qui met les albumines dans l'état de la primovalbumine et de la secondovalbumine isolées. Bref, on ne peut pas comparer ces albumines dans le blanc d'œuf avec ce qu'elles sont étant isolées : là, elles sont à l'état salin; ici, libres ou simplement unies à l'eau. Si l'on veut bien se placer à ce point de vue, on ne confondra jamais ces albumines avec la caséine.

Comme il y aura lieu, au point de vue de l'hypothèse de *l'unité substantielle,* de comparer ces matières avec la caséine et avec d'autres matières analogues qu'on a confondues avec elles, en ce qui concerne l'action de l'acide acétique, il faut entrer à ce sujet dans quelques détails.

Je répète ici ce que j'ai dit plus haut : lorsque l'on ajoute à du blanc d'œuf battu avec son volume d'eau et passé par un linge de l'acide acétique étendu, goutte à goutte, sans en ajouter un excès, il se forme inévitablement un précipité floconneux assez notable. Je n'ai pas encore étudié ce produit, mais dès qu'il est séparé, la solution a perdu sa viscosité. Avec la primovalbumine et la secon-

dovalbumine, rien de semblable ne se manifeste. Mais les deux solutions albumineuses, aussi bien que celles du blanc d'œuf, additionnées d'acide acétique en quantité notable, se prennent bientôt en gelée tremblotante (plus vite à 40-50°), d'autant plus hyaline que la solution est moins concentrée : le phénomène se produit dès que la température s'élève un peu. M. Wurtz avait noté le même fait pour son albumine pure, la primovalbumine. Je remarque en passant que cette propriété pouvait suffire à elle seule à différencier la caséine de ces substances : la caséine se dissout dans l'acide acétique sans former de gelée. Toutefois l'insolubilité de ces gelées n'est qu'apparente; elles peuvent se dissoudre dans l'acide acétique étendu d'eau, à l'aide de la chaleur. Si la solution est concentrée, la gelée se reforme par le refroidissement. La primovalbumine et la secondovalbumine, coagulées par l'alcool, peuvent aussi se dissoudre à chaud dans l'acide acétique. Ces dissolutions peuvent être observées, mais il y faut beaucoup de soin, car elles sont fort étendues; on ne peut pas les obtenir concentrées, ce qui les distingue encore de la caséine. Les pouvoirs rotatoires obtenus ne sont pas ceux des matières employées.

Action de l'acide acétique sur le mélange coagulé des deux albumines du blanc d'œuf. — Le mélange coagulé par l'alcool, que l'on obtient par le blanc d'œuf acidulé par l'acide acétique, et bien séparé de leucozymase par un lavage soigné, encore humide, a été traité par l'acide acétique à 3 ou 4 éq. d'eau. A froid, il ne se fait pas de solution; il se fait seulement une gelée demi-transparente. Ajouté de l'eau et chauffé : tout paraît se dissoudre. Jeté bouillant sur un filtre; la plus grande partie reste sous forme de gelée sur le filtre; mais il passe assez de solution pour observer. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique par l'eau et la dessiccation à 140° :

a. $\alpha_j = 0°,89 \searrow$, $l = 2$, $v = 10^{cc}$, $p = 0^{gr},064$, cendres $0^{gr},0005$,

$$[\alpha]_j = 69°,5 \searrow$$

b. $\alpha_j = 1^\circ\searrow, l = 2, v = 10^{cc}, p = 0^{gr},071$, cendres $0^{gr},0005$,

$$[\alpha]_j = 70^\circ,4\searrow$$

Ces résultats seront discutés plus loin.

Sur la quantité d'acide acétique fixée par le mélange des deux albumines. — La gelée acétique formée ci-dessus a été évaporée à l'étuve et ensuite dans le vide sur la chaux vive, jusqu'à ce que deux pesées consécutives fussent égales, à 12 heures d'intervalle. Le poids du produit était de $3^{gr},625$. La matière ainsi desséchée est dépourvue d'odeur au moment où on la sort du vide; mais bientôt, à l'air humide, elle développe de l'acide acétique; l'eau que l'on verse dessus devient rapidement acide. Cette quantité a été distillée, dans un appareil approprié, six fois de suite, avec des quantités d'eau connues. Les liqueurs distillées étaient, à mesure, saturées par une liqueur titrée de potasse et par liqueur décime. Voici les résultats : La potasse était à $47/1000^e$.

1er produit distillé. Eau	90^{cc}. Recueilli	90^{cc}. Potasse titrée	$14^{cc},0$
2e	80	80	3 ,0
3e	50	50	0 ,9
4e	60	60	0 ,3
5e	50	50	0 ,2
6e	50	50	0 ,002
		Potasse totale....	$18^{cc},402$

D'où l'on déduit : acide acétique ($C^4H^4O^4$) : $1^{gr},104$, soit 30,45 pour cent de la combinaison acétique.

En tenant pour vraie la formule de Lieberkühn, cela représenterait :

$$C^{72}H^{56}Az^9SO^{22}, 6C^4H^3O^3HO.$$

La substance qui fixe cette quantité énorme d'acide acétique n'est pas l'albumine ou les albumines du blanc d'œuf, puisque son pouvoir rotatoire est — 70°. Il m'a paru intéressant d'examiner

la matière après cette longue action de l'acide acétique. La matière restée dans l'appareil distillatoire y a été reprise par une solution étendue de soude caustique : elle s'est aisément dissoute. La solution, aussitôt filtrée, a été précipitée par l'acide acétique : le produit a toute l'apparence de la caséine. Bien lavé, il a été repris par l'acide acétique; la solution se fait sans que la matière prenne l'aspect gélatineux. La solution filtrée a donné, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 5°,6 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},261,\ \text{cendres } 0^{gr},003,$$
$$[\alpha]_j = 54°,1 \searrow$$

Ce n'est pas la matière albuminoïde employée, ni la caséine. La solution acétique a fourni, après dessiccation, comme plus haut, $1^{gr},29$ de composé acétique, lequel a cédé, après cinq distillations, $0^{gr},365$ d'acide $C^4H^3O^3,HO$, soit 28,3 pour cent.

Remarque. — La matière albuminoïde employée dans la précédente expérience contient sensiblement 5 de primovalbumine pour 4 de secondovalbumine. En rapportant à l'unité, le mélange contient $\frac{5}{9}$ de la première et $\frac{4}{9}$ de la seconde; les pouvoirs rotatoires de ces matières étant respectivement 34 et 53, le pouvoir rotatoire du mélange est :

$$[\alpha]_j = -\left(34 \times \frac{5}{9} + 53 \times \frac{4}{9}\right) = -42°,5.$$

Cependant, le pouvoir en combinaison acétique était — 70°. D'autre part, la matière retirée de la combinaison acétique, après dissolution dans la soude caustique, a donné — 54°. J'espère que je démontrerai bientôt qu'il y a là des dédoublements. Quoi qu'il en soit, on aurait tort de considérer les corps qui possèdent ces pouvoirs rotatoires comme étant le même corps.

Action de l'acide acétique sur la primovalbumine. — L'acide acétique, ajouté à une solution de primovalbumine, ne modifie pas

sensiblement son pouvoir rotatoire. Qu'arriverait-il si l'on faisait bouillir ?

De la primovalbumine, dont le pouvoir rotatoire était — 35°,4 sèche et pulvérisée, a été délayée dans l'acide acétique à 3 ou 4 éq. d'eau. Le mélange se prend en gelée. Pour obtenir une solution susceptible d'être filtrée, il a fallu ajouter de l'eau jusqu'à ce que la liqueur portée à l'ébullition ne se prît plus en gelée par le refroidissement. Il a été possible de filtrer pendant que la solution était chaude. La solution observée a donné, après destruction du composé acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1°,94 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr},141, \text{ cendres } 0^{gr},0005,$$
$$[\alpha]_j = 68°,7 \searrow$$

Le produit resté sur le filtre, repris par un peu d'acide et de l'eau, à l'ébullition, a donné dans les mêmes conditions :

$$\alpha_j = 1°,66 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr},14, \text{ cendres } 0^{gr},0005,$$
$$[\alpha]_j = 59°,3 \searrow$$

Les résultats sont dans le même sens que les précédents.

Action de l'acide acétique sur la secondovalbumine. — La secondovalbumine dissoute a été précipitée par l'alcool, et le produit a été lavé pour ôter toute trace possible de leucozymase. La matière encore humide, légèrement colorée en rouge, est traitée par l'acide acétique, comme pour la primovalbumine. Trouvé, après destruction du composé acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,22 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr},16, \text{ cendres} = 0,$$
$$[\alpha]_j = 69°,4 \searrow$$

Une secondovalbumine d'une autre préparation, traitée de même, a donné :

$$\alpha_j = 2°,89 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr},202, \text{ cendres } 0^{gr},001,$$
$$[\alpha]_j = 71°,5 \searrow$$

La matière qui avait gélatinisé sur le filtre, reprise par l'eau, à l'ébullition, a donné :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}66 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}117, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001,$$
$$[\alpha]_j = 70^\circ{,}9 \searrow$$

La secondovalbumine se comporte donc à peu près comme la primovalbumine. Et ces faits, qui expliquent l'expérience avec la matière coagulée du blanc d'œuf, qui est comme leur résultante, montrent aussi avec quelle prudence il faut manier les réactifs, acides ou alcalis caustiques, quand on étudie les matières albuminoïdes. Dans le chapitre qui est consacré à la caséine, on appréciera mieux ces remarques, en même temps qu'on se pénétrera de la conviction que cette matière est profondément distincte du blanc d'œuf et des albumines qu'on en extrait.

Voyons maintenant en quoi l'action de l'acide chlorhydrique diffère de celles de l'acide acétique.

De l'action de l'acide chlorhydrique sur les albumines du blanc d'œuf.

a. *Action sur le blanc d'œuf coagulé par la chaleur.* — Le coagulum bien lavé et essoré se dissout difficilement dans une quantité énorme d'acide chlorhydrique fumant. Quatorze heures après, la solution est d'un bleu violacé pâle. A la solution ajouté de l'eau aussi longtemps qu'il se produisit un précipité; celui-ci a été recueilli sur un filtre; il y est mêlé d'un produit bleu. Le précipité détaché du filtre a été délayé dans l'eau et redissous dans une quantité suffisante d'acide chlorhydrique. Cette nouvelle solution peut être filtrée; elle est alors traitée par l'alcool à 95° cent.; il se fait un précipité très blanc, qui a été recueilli, lavé à l'alcool et essoré[1]. Le produit est trouvé insoluble dans l'eau chargée d'ammoniaque et dans une solution étendue de carbo-

[1] Les eaux mères alcooliques ne contiennent presque rien en solution, sauf l'acide chlorhydrique : elles n'accusent aucune déviation au saccharimètre.

nate de soude. Après l'avoir lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus acides, la matière encore humide a été traitée par l'acide acétique à 3 ou 4 éq. d'eau. La solution se fait aisément, complète : avant de se dissoudre, la matière forme comme un mucilage. La solution incolore et très limpide a donné, après destruction du composé acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}72 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}161, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005,$$
$$[\alpha]_j = 73^\circ{,}1 \nwarrow$$

Une autre opération a donné, dans les mêmes conditions :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}94 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 21^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}686, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001,$$
$$[\alpha]_j = 75^\circ{,}8 \nwarrow$$

Cette substance, par son pouvoir rotatoire, son insolubilité dans le carbonate de soude, l'ammoniaque, et sa manière d'être avec l'acide acétique, s'éloigne non seulement de la caséine et des albumines, mais de la musculine, de la fibrinine et même de la protéine de blanc d'œuf ou autres, ainsi qu'on le verra par la suite.

b. *Action sur la primovalbumine.* — La matière employée avait pour pouvoir rotatoire $-34^\circ{,}1$. Sa solution a été coagulée par l'alcool; le coagulum bien lavé à l'eau, essoré, est traité par l'acide chlorhydrique fumant, en grande quantité, pour dissoudre rapidement. Aussitôt ajouté de l'eau pour opérer la précipitation. Le produit recueilli sur un filtre y a été lavé aussi longtemps que les eaux de lavage ont été acides.

α. Une partie de la matière, encore humide, est traitée par l'acide acétique : la solution se fait aisément à l'aide d'une douce chaleur. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}8 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}10, \text{ cendres} = 0^{gr}{,}0002,$$
$$[\alpha]_j = 70^\circ \nwarrow$$

β. L'autre partie est redissoute dans l'acide chlorhydrique fumant; laissé réagir, à froid, jusqu'à ce que la coloration violette se manifestât : alors reprécipité par l'eau et recueilli le précipité sur un filtre [1]. Le précipité bien égoutté a été délayé dans l'eau; il se dissout en partie : c'est une combinaison chlorhydrique de matière albuminoïde dont j'ai essayé de prendre le pouvoir rotatoire. Trouvé, p étant déterminé entre 50° et 100° cent. (la matière s'est colorée en beau violet par la dessiccation) :

$$\alpha_j = 1°,1 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr},092,\ \text{cendres } 0^{gr},0005,$$
$$[\alpha]_j = 59°,8 \searrow$$

Or, comme on va le voir, dans ces conditions le composé chlorhydrique contient 10,85 d'acide chlorhydrique pour cent; si l'on retranche une quantité proportionnelle de 0,092, il reste $p' = 0,082$, et le pouvoir rotatoire devient :

$$[\alpha]_j = 67° \searrow$$

nombre fort voisin du pouvoir rotatoire dans l'acide acétique.

La conclusion qui découle de cette observation est évidemment la même que pour *a*. Toutefois, je ne publie ces résultats que comme un essai. Ce sont là, sans doute, des produits de dédoublement, ce dont témoigne le composé bleu dont j'ai signalé la formation.

c. *Quantité d'acide chlorhydrique fixé par la primovalbumine.* — 1° La solution chlorhydrique β ci-dessus est additionnée d'acide chlorhydrique, peu à peu, aussi longtemps qu'il se produit un précipité. Le précipité recueilli, essoré sur porcelaine dégourdie, est séché dans le vide, sur la chaux vive jusqu'à poids constant. On y dose l'acide chlorhydrique :

Poids de la combinaison chlorhydrique	$0^{gr},47$
Chlorure d'argent produit	0 ,20
HCl correspondant	0 ,051
Acide chlorhydrique p. 0/0	10 ,85

[1] Les liqueurs filtrées contiennent très peu de matière albuminoïde en solution.

La matière avait pris une belle couleur violette.

2° Une solution contenant 0gr,859 de primovalbumine est additionnée de 0gr,176 d'acide chlorhydrique réel. Le liquide est d'abord évaporé à l'étuve à 50-60°, puis dans le vide, sur la chaux vive, jusqu'à poids constant. La matière séchée a l'apparence de la gomme; elle était devenue violette par points.

Combinaison chlorhydrique	1gr,13
Chlorure d'argent	0 ,49
H Cl correspondant	0 ,1246
Acide chlorhydrique p. 0/0	11 ,02

3° 0gr,687 de primovalbumine (supposée séchée à 140°) sont dissous dans 5cc d'eau; ajouté 0gr,16 d'acide chlorhydrique réel d'une liqueur titrée au $\frac{1}{10}$. Dans ces conditions, l'addition de l'acide chlorhydrique donne lieu à la formation d'un précipité. Évaporé à l'étuve à 40-45° et enfin dans le vide sur la chaux vive, jusqu'à poids constant, les pesées étant faites toutes les 24 heures :

Première pesée	0gr,93
Deuxième pesée	0 ,878
Troisième pesée	0 ,875
Quatrième pesée (constant)	0 ,875

Combinaison chlorhydrique	0gr,875
Chlorure d'argent	0 ,417
H Cl correspondant	0 ,106
Acide chlorhydrique p. 0/0	12 ,1

4° La détermination a été faite dans les conditions suivantes : à 26cc d'une solution de primovalbumine, contenant 1,2092 de primovalbumine anhydre (elle laissait moins de 7 millièmes de cendres), on a ajouté 0gr,1512 d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire la quantité inférieure au plus faible des dosages précédents. Évaporé à 40-50°. Au bout d'une heure, la solution était prise en gelée tremblotante, comme la gélatine. La matière se dessèche en se

contractant en masses transparentes jaune pâle. Achevé la dessiccation sur la chaux vive, dans le vide, jusqu'à poids constant. La combinaison ne se colora pas en violet.

Combinaison chlorhydrique	$1^{gr},5$
Chlorure d'argent	0 ,592
H Cl correspondant	0 ,1506
Acide chlorhydrique p. 0/0	10 ,04

d. *Quantité d'acide chlorhydrique fixé par la secondovalbumine.* — A $35^{cc},5$ d'une solution contenant $1^{gr},4$ de secondovalbumine, renfermant à peine 9 millièmes de cendres, ajouté $0^{gr},206$ d'acide chlorhydrique réel. Évaporée à l'étuve à 40-50°, la solution se prend en gelée, puis se dessèche comme une masse gommeuse et friable. Achevé de dessécher dans le vide sur chaux vive. La matière, jaune pâle, est colorée en violet par points. Trouvé :

Combinaison chlorhydrique	$1^{gr},917$
Chlorure d'argent	0 ,78
H Cl correspondant	0 ,1984
Acide chlorhydrique p. 0/0	10 ,35

e. *Sur la quantité d'acide chlorhydrique fixé par la leucozymase.* — A une solution de leucozymase, contenant $0^{gr},906$ de matière anhydre, ajouté 2 cent. cub. d'acide chlorhydrique étendu (à 1/5 d'acide fumant). La liqueur évaporée à l'étuve, puis sur la chaux vive dans le vide, a fourni une masse friable, sans coloration violette. Trouvé :

Composé chlorhydrique	$1^{gr},03$
Chlorure d'argent	0 ,47
H Cl équivalent	0 ,1195
Acide chlorhydrique p. 0/0	11 ,6

J'ai rapporté l'acide chlorhydrique à la combinaison; mais il est évident que ces composés chlorhydriques sont hydratés. Si l'on rapporte l'acide chlorhydrique à la matière albuminoïde, on

trouve plusieurs fois que la primovalbumine en peut fixer jusqu'à 14 et 15 p. o/o de son poids.

Je donne ces expériences et ces résultats à titre de renseignements, plutôt que définitifs. Pour leur part, les déterminations de l'acide chlorhydrique dans les produits analysés indiquent suffisamment dans quel sens il faudra diriger les nouvelles recherches concernant la fixation de l'acide chlorhydrique. Il est clair maintenant que ce n'est pas l'albumine telle qu'elle existe dans le blanc d'œuf qui se retrouve dans le composé chlorhydrique. Mais comme la quantité de cet acide qui est fixée paraît être la même pour le produit modifié et pour la matière avant la modification (on en peut juger par les dosages précédents), on peut admettre que la composition de l'albumine modifiée est la même que celle de l'albumine. Or M. Johnson a analysé un composé chlorhydrique d'albumine du blanc d'œuf auquel il attribue la formule

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}, HCl,$$

qui exige 4,5 d'acide chlorhydrique p. o/o d'albumine.

Or plusieurs de mes dosages, rapportés à la matière albuminoïde, donnent au moins 14 p. o/o d'acide chlorhydrique. La formule

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}, 3HCl$$

en exige 13,6 p. o/o.

La difficulté de ces déterminations réside dans l'instabilité des chlorhydrates, qu'on peut rapprocher de celle des chlorhydrates de certains alcaloïdes, que l'eau détruit.

Ces expériences étaient depuis longtemps terminées, et ce chapitre rédigé, lorsque j'ai pris connaissance des recherches de plusieurs chimistes concernant l'action de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique sur l'albumine. On peut se faire une idée des confusions que font certains auteurs, en lisant les appréciations qu'en fait M. Wurtz dans son *Traité de chimie biologique*, récemment paru.

Ici devrait se placer l'étude de l'action des alcalis caustiques sur l'albumine du blanc d'œuf et sur les albumines qu'on en retire. Elle sera comprise dans le chapitre consacré aux protéines, où seront plus complètement discutés les résultats sur lesquels on s'est fondé pour affirmer l'identité de l'albumine, de la caséine, etc.

CHAPITRE SECOND.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU LAIT DE VACHE.

La caséine. — L'ordre logique voulait que l'étude des matières albuminoïdes du blanc d'œuf fût suivie de celle des matières albuminoïdes du jaune de l'œuf. Mais la solution du problème de la *pluralité spécifique* impose l'obligation d'étudier d'abord la caséine : la connaissance des matières animales du jaune y gagnera en facilité comme en clarté.

La caséine était d'abord nommée *caséum.* C'est dans le Mémoire de MM. Dumas et Cahours que le changement très rationnel de dénomination a été opéré.

Le lait de vache, quoi qu'en ait dit M. Lieberkühn, contient, outre la caséine, encore d'autres substances albuminoïdes. C'est en cherchant un procédé de préparation de la caséine qui la fournisse très pure, que j'ai découvert dans le lait deux autres matières albuminoïdes. A cet égard, le doute n'est plus permis. En effet, M. Dumas, en présentant à l'Académie une Note sur ce sujet, s'est exprimé dans les termes suivants : « Dans quelques recherches sur le lait de vache, dont je me suis occupé cette année, j'ai constaté comme M. Béchamp, mais par d'autres moyens, la présence dans le lait de trois matières albuminoïdes distinctes, le caséum, toutefois, demeurant très prépondérant par sa quantité relative[1]. »

Préparation de la caséine. — Les auteurs, en général, prescrivent de porter le lait à l'ébullition pour le coaguler par l'acide que

[1] *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1529 (1873).



l'on a choisi, le sulfurique ou l'acétique. Pour des motifs dont il sera parlé plus loin, il ne faut pas chauffer le lait au delà de 50 à 55 degrés. Il serait trop long et inutile de décrire les procédés que l'on a proposés pour l'extraction et la purification de la caséine. Voici le procédé auquel je me suis arrêté : c'est celui qui a fourni la matière dont il est question dans tout le cours de ce mémoire.

Le lait absolument frais, par suite non écrémé, est étendu d'environ son volume d'eau et chauffé, au bain-marie non bouillant, doucement jusqu'à 50 degrés; il faut éviter d'atteindre 60° cent. On y verse alors un petit excès d'acide acétique étendu, de façon que la liqueur devienne franchement acide. Le coagulum est aussitôt séparé, mis sur une toile et là, malaxé avec de l'eau un peu acidulée d'acide acétique (il peut arriver, si l'on n'a pas ajouté assez d'acide acétique, que le coagulum de caséine se redissolve, ou du moins se divise tellement que le lavage en devient impossible), et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, en exprimant chaque fois la masse. Celle-ci, après ces lavages soignés, bien exprimée, est broyée dans un mortier, pour la bien diviser, et traitée par un mélange de 1 p. 0/0 d'alcool et 5 à 6 d'éther. On jette sur un filtre et lave encore avec l'éther. La matière ainsi débarrassée de corps gras, du moins en grande partie, est délayée dans beaucoup d'eau (2 litres pour 100 grammes), et additionnée d'un peu d'ammoniaque; il en faut vraiment bien peu; on évite que la liqueur devienne alcaline; la caséine se dissout peu à peu; la solution n'est pas limpide; elle est filtrée sur un filtre mouillé, qui retient un peu de corps gras. La nouvelle solution est encore précipitée, à froid, par l'acide acétique, de façon à rendre la liqueur franchement acide; le précipité de caséine, très blanc, est lavé à grande eau sur un linge, bien exprimé et traité encore une fois par l'éther. Le produit est alors redissous dans l'eau à peine ammoniacale, et la solution filtrée reprécipitée par l'acide acétique. La matière encore bien lavée, exprimée, reprise par l'alcool et l'éther, est d'une blancheur éclatante; et si la caséine, encore imprégnée d'éther, est rapidement séchée dans le vide sur l'acide

sulfurique, elle apparaît d'une blancheur parfaite, très divisée et très légère [1]. Ainsi obtenue, elle laisse moins de 2/1000e de cendres.

Au lieu d'ammoniaque, on peut employer le carbonate de cette base comme dissolvant. On peut aussi employer le carbonate de soude; il faut à peine 2 grammes de ce sel dans 2 litres d'eau, pour dissoudre 200 grammes de caséine; mais on conçoit que l'ammoniaque vaille mieux.

J'ai obtenu par ce moyen, dans plusieurs expériences, 35 gr. de caséine très pure par litre de lait absolument frais.

Je parlerai plus loin des eaux mères des reprécipitations de la caséine.

J'ai aussi préparé la caséine en acidulant le lait par l'acide acétique et le laissant se cailler à froid; ou bien je l'ai laissé se cailler spontanément. La caséine extraite dans ces expériences était absolument identique à celle que l'on obtient à 50° ou 55° centigrades.

J'étudierai, à l'occasion du mémoire sur la digestion, la caséine préparée par la présure; je n'ai pas voulu, pour les études présentes, introduire dans la préparation rien qui pût être soupçonné y avoir laissé quelque chose d'organique. Mais j'ai eu l'occasion d'étudier le lait coagulé dans l'estomac d'agneau.

Du pouvoir rotatoire moléculaire de la caséine. — J'ai pris le pouvoir rotatoire de la caséine dans les dissolvants les plus divers, en simplifiant ou compliquant les conditions. Cela était nécessaire pour faire évanouir le fantôme de l'influence des petites quantités, qui servait à expliquer les différences de propriété dans les matières albuminoïdes. J'ai opéré sur des échantillons obtenus dans un grand nombre de préparations. J'exposerai les expériences avec détail, pour que l'on puisse juger en connaissance de cause. Les dissolvants employés ont été :

[1] Si la dessiccation se fait à l'air, la caséine prend l'aspect corné de l'albumine.

L'acide acétique et l'acide chlorhydrique;
La soude et la potasse;
Le carbonate de soude;
L'ammoniaque et son carbonate;
La chaux et la baryte;
Le phosphate et le pyrophosphate de soude;
Le borax.

La détermination exige quelques précautions qui se rapportent à la caséine. Celle-ci, séchée dans le vide, retient de l'eau, qu'elle ne perd que par une dessiccation prolongée à 130 ou 140 degrés. Mais il arrive qu'à 140 degrés, elle peut cesser d'être soluble dans l'acide acétique et dans les solutions alcalines étendues; non seulement elle peut cesser d'être soluble, mais s'altérer. Il suit de là qu'il faut consacrer une partie de la caséine, dont on veut prendre le pouvoir rotatoire, à déterminer l'eau qu'elle retient et ensuite les cendres qu'elle peut laisser. Je donnerai une fois pour toutes un exemple détaillé.

Du pouvoir rotatoire dans l'acide acétique. — La caséine se dissout aisément et à froid dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau ou plus étendu. On ne peut comparer le phénomène de cette dissolution qu'à celui de la gomme dans l'eau. La caséine ne se gonfle pas, ne forme pas de gelée comme l'albumine; elle devient hyaline et disparaît peu à peu sans résidu.

La première détermination que j'ai faite l'a été sur une solution acétique quelconque. Par l'évaporation d'un volume donné de la solution et dessiccation à 110° ou 120° du résidu, on a connu, après incinération et soustraction des cendres, le poids de la matière active :

$$\alpha_j = 3°,72 \swarrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},116, \text{ cendres } 0^{gr},005, \quad [\alpha]_j = 80°,2 \swarrow$$

C'est ce nombre qui a été publié dans la Note des Comptes ren-

dus[1]. Mais c'est là le pouvoir rotatoire d'une combinaison acétique. J'ignorais alors que la caséine pouvait fixer plus de 30 p. o/o de son poids d'acide acétique, que la dessiccation et une température élevée sont loin d'expulser en totalité. En outre, la matière contenait encore beaucoup de matières minérales : 4,3 p. o/o. Cela néanmoins suffisait pour affirmer la non-identité substantielle de la caséine et de l'albumine.

a. 1gr,3 de caséine sont mis à sécher à 140°, jusqu'à pesée constante; pesé et incinéré :

Poids à 140 degrés	1gr,116
Cendres	0 ,005
Caséine	1gr,111

cendres 0,448 p. o/o.

1gr,3 de la même masse, pesés au même instant, sont dissous dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La solution est complète; il a fallu filtrer. Trouvé :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}1 \searrow,\ l = 2,\ v = 31^{cc},$$
$$p = 1^{gr}{,}111,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}005,\ [\alpha]_j = 99^\circ{,}06 \searrow$$

b. Pour connaître l'influence prolongée de la chaleur sur le pouvoir rotatoire de la caséine, la même matière a été chauffée pendant sept heures à 100°; elle reste intégralement soluble dans l'acide acétique. La quantité de matière à 140° est de 1gr,55, contenant 0gr,006 de cendres. Trouvé :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}7 \searrow,\ l = 2,\ v = 40^{cc},$$
$$p = 1^{gr}{,}544,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}006,\ [\alpha]_j = 99^\circ{,}74 \searrow$$

c. Pour connaître si la masse d'acide a quelque influence sur

[1] *Comptes rendus*, t. LXXVII, p. 1529.

la grandeur du pouvoir rotatoire, la solution précédente a été étendue d'eau de façon à doubler le volume; pris la rotation de la nouvelle liqueur. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}07 \searrow,\ l = 2,\ v = 80^{cc},\ p = 1^{gr}{,}544,\ [\alpha]_j = 105^\circ{,}4 \searrow$$

La caséine d'une autre opération est dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à chaud, et la solution étendue d'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 30^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}605,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}005,\ [\alpha]_j = 104^\circ{,}6 \searrow$$

Comme contrôle, 10^{cc} de la solution sont évaporés, et le résidu traité 7 fois par l'eau, évaporé et séché à 140°. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}203,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 103^\circ{,}9 \searrow$$

On peut juger par là de l'écart dans la détermination indirecte de la valeur de p et du pouvoir rotatoire.

d. La caséine a été traitée par un mélange d'acide cristallisable et d'acide à 3 ou 4 équivalents d'eau, à volumes égaux. A froid la caséine forme comme une gelée; celle-ci se liquéfie en chauffant et on peut aisément filtrer. Trouvé, après destruction du composé acétique, etc. :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}33 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}177,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 94^\circ \searrow$$

Le pouvoir rotatoire de la caséine dans l'acide acétique comme dissolvant est plus petit dans l'acide le plus concentré.

Du pouvoir rotatoire dans l'acide chlorhydrique. — La caséine se

dissout avec la plus grande facilité dans l'acide étendu à 1 ou 2 millièmes. L'acide plus concentré ne la dissout pas, bien mieux, précipite les solutions dans l'acide plus faible. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,66 \searrow,\ l = 2,\ v = 26^{cc},$$
$$p = 0^{gr},5576,\ \text{cendres}\ 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 108°,6 \searrow$$

Remarque. — La caséine employée dans cette expérience avait, en solution ammoniacale, pour pouvoir rotatoire — 118°.

Du pouvoir rotatoire dans la soude caustique. — 2 grammes de caséine séchée dans le vide ($1^{gr},699$ à 140°, cendres déduites) exigent pour se dissoudre $0^{gr},062$ de soude. Trouvé :

$$\alpha_j = 9°,96 \searrow [1],\ l = 2,\ v = 41^{cc},\ p = 1^{gr},699,\ [\alpha]_j = 120°,2 \searrow$$

Pour donner une idée d'une détermination indirecte et juger par là de l'erreur que l'on peut commettre par cette méthode, on a évaporé 10^{cc} de la solution sodique et séché le résidu à 140° :

Résidu	$0^{gr},430$
Cendres	0 ,025
Caséine	0 ,405

$0^{gr},405$ représente la caséine, moins le poids de l'acide carbonique uni à la soude des cendres. Or, $0^{gr},025$ de carbonate de soude représente $0^{gr},0104$ d'acide carbonique. La valeur de p devient donc $0^{gr},405 + 0^{gr},0104$, et l'on a :

$$\alpha_j = 9°,96 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr},4154,\ [\alpha]_j = 119°,9 \searrow$$

Du pouvoir rotatoire dans la potasse caustique. — La caséine est

[1] La rotation déterminée avec un ancien appareil de Soleil.

dissoute dans la plus petite quantité possible de potasse caustique. Trouvé :

$$\alpha_j = 7^\circ,44 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},16, \text{ cendres } 0^{gr}006, \ [\alpha]_j = 116^\circ,2 \searrow$$

On n'a pas fait la correction de l'acide carbonique des cendres.

Du pouvoir rotatoire dans l'eau de chaux. — La caséine encore humide se dissout facilement dans l'eau de chaux.

1° Solution presque neutre :

$$\alpha_j = 2^\circ,44 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},103, \text{ cendres } 0^{gr},007, \ [\alpha]_j = 118^\circ,4 \searrow$$

$$\alpha_j = 6^\circ,05 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},13, \text{ cendres } 0^{gr},008, \ [\alpha]_j = 116^\circ,3 \searrow$$

2° Solution légèrement alcaline :

$$\alpha_j = 4^\circ,77 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}101, \text{ cendres } 0^{gr},008, \ [\alpha]_j = 118^\circ,1 \searrow$$

Il n'y a pas lieu de faire la correction de l'acide carbonique des cendres, car l'incinération a été faite au rouge vif.

Du pouvoir rotatoire dans l'eau de baryte. — La caséine se dissout facilement dans l'eau de baryte. Je l'ai employée saturée. La solution est très peu alcaline :

$$\alpha_j = 7^\circ,38 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},16, \text{ cendres } 0^{gr},018, \ [\alpha]_j = 115^\circ,3 \searrow$$

Le pouvoir rotatoire serait un peu plus grand si l'on faisait la correction de l'acide carbonique des cendres.

Je reviendrai sur les propriétés de ces solutions alcalines de caséine, pour les comparer à la solution alcaline naturelle d'albumine.

Du pouvoir rotatoire dans une solution de carbonate de soude. — *a.* $2^{gr},047$ de caséine (à $140°$) sont dissous par $0^{gr},074$ de carbonate de soude pour faire 50 centimètres cubes. La rotation a été prise avec un ancien appareil de Soleil. Calculé par la formule de Biot : $[\alpha]_j = \frac{\alpha_j}{l\varepsilon\delta}$. Trouvé :

$$\alpha_j = 9°,12 \searrow,\ l = 2,\ e = 0^{gr},95906,\ \varepsilon = 0^{gr},04094,$$
$$\delta = 1,011974,\ [\alpha]_j = 110°,6 \searrow$$

La solution précédente était très légèrement alcaline.

b. La caséine a été dissoute dans la plus petite quantité possible de carbonate de soude; la dissolution se fait plus lentement, mais complète, et la liqueur rougit manifestement le tournesol. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,9 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},109,\ \text{cendres } 0^{gr},003,\ [\alpha]_j = 112°,4 \searrow$$
$$\alpha_j = 6°,33 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},146,\ \text{cendres } 0^{gr},004,\ [\alpha]_j = 108°,4 \searrow$$

Du pouvoir rotatoire dans l'ammoniaque. — Le meilleur dissolvant de la caséine est sans contredit l'ammoniaque. La caséine encore humide s'y dissout en quelque sorte instantanément, et la quantité nécessaire est vraiment insignifiante. Je donnerai tous les résultats que j'ai obtenus en diverses circonstances, surtout à cause de deux déterminations, qui ont paru insolites :

$$a.\ \alpha_j = 13°,88 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},301,\ \text{cendres } 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 115°,2 \searrow$$

$$b.\ \alpha_j = 12^\circ \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},257,\ \text{cendres } 0^{gr},0015,\ [\alpha]_j = 116^\circ,7 \nwarrow$$

$$c.\ \alpha_j = 4^\circ,88 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 33^{cc},$$

$$p = 0^{gr},605,\ \text{cendres } 0^{gr},005,\ [\alpha]_j = 133^\circ \nwarrow$$

Comme contrôle, évaporé 10^{cc} de la solution et séché le résidu à 140°. Trouvé :

$$p = 0^{gr},184,\ \text{cendres} = 0^{gr},001$$

et

$$[\alpha]_j = 132^\circ,6 \nwarrow$$ [1]

d. La caséine de cette opération est la même qui dans *b*, avec carbonate de soude, a donné — 108°,4 :

$$\alpha_j = 12^\circ,32 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},264,\ \text{cendres } 0,\ [\alpha]_j = 116^\circ,7 \nwarrow$$

e. La caséine de cette expérience a été préparée dans le laboratoire de M. Fremy, au Muséum :

$$\alpha_j = 12^\circ \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},257,\ \text{cendres } 0^{gr},003,\ [\alpha]_j = 116^\circ,7 \nwarrow$$

Cependant, comme on le verra plus loin, le pouvoir rotatoire supérieur à — 130° a encore été retrouvé dans une circonstance intéressante.

Du pouvoir rotatoire dans le phosphate de soude. — La caséine

[1] Pris, séance tenante, le pouvoir rotatoire de la même caséine en solution dans le carbonate de soude. Trouvé :

$$\alpha_j = 3^\circ,33 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr},148,\ \text{cendres } 0^{gr},012,\ [\alpha]_j = 112^\circ,5 \nwarrow$$

encore humide se dissout facilement dans une solution moyennement concentrée de phosphate de soude ordinaire. La solution était alcaline au moment de l'observation. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}6 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}105,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}086,\ [\alpha]_j = 109^\circ{,}5 \searrow$$

Du pouvoir rotatoire dans le pyrophosphate de soude. — La solution se fait un peu plus lentement que dans le phosphate. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}11 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}095,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}095,\ [\alpha]_j = 108^\circ{,}2 \searrow$$

Du pouvoir rotatoire dans le borax. — La dissolution de la caséine humide se fait aussi facilement que dans le phosphate. Trouvé :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}157,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}045,\ [\alpha]_j = 114^\circ{,}96 \searrow$$

La solution est alcaline.

Pouvoir rotatoire de la caséine dans des mélanges. — Aux expériences précédentes j'ai ajouté les suivantes :

1° A de la caséine encore humide et ne laissant que 0,6 p. 0/0 de cendres j'ai ajouté du phosphate de chaux récemment précipité et encore humide. Les deux matières étant bien broyées ensemble, le mélange a été repris par l'ammoniaque très étendue. La solution s'obtient difficilement limpide. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}32 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}218,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}005,\ [\alpha]_j = 122^\circ \searrow$$

Cendres : 2,3 p. 0/0.

2° Le même mélange de phosphate de chaux et de caséine est traité par l'acide acétique aqueux; tout se dissout. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique par l'eau et dessiccation à 140°:

$$\alpha_j = 3°,44 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},17, \text{ cendres } 0^{gr},04, \; [\alpha]_j = 101°,2 \searrow$$

Cendres : 23,5 p. o/o.

3° Les deux solutions sont mêlées, tout reste dissous, parce que l'acide acétique est en grand excès sur l'ammoniaque. Par l'addition ménagée de l'ammoniaque, la caséine est reprécipitée; elle apparaît avec un aspect albumineux, bien différent de celui de la caséine pure. Le précipité bien lavé est redissous dans l'ammoniaque. Trouvé :

$$\alpha_j = 3°,6 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},158, \text{ cendres } 0^{gr},006, \; [\alpha]_j = 114° \searrow$$

Cendres : 3,8 p. o/o.

4° J'ai isolé la caséine de sa dissolution dans l'eau de chaux et dans le borax, en précipitant par l'acide acétique. La caséine bien lavée a été observée en solution ammoniacale.

a. Caséine isolée de la solution calcaire :

$$\alpha_j = 4°,1 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},177, \text{ cendres } 0^{gr},0015, \; [\alpha]_j = 115°.8 \searrow$$

Cendres : 0,85 p. o/o.

b. Caséine extraite de la solution boraxée :

$$\alpha_j = 7°,2 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},153, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 117°,6 \searrow$$

Cendres : 1,3 p. o/o.

Il me semble que l'on peut maintenant soutenir, avec preuves à l'appui, la proposition suivante :

Proposition. — La *combinaison*, le *mélange*, la *compénétration* de la caséine avec les matières minérales : *alcalis, alcalis terreux, phosphates, sels, acides,* ne la rendent pas identique, ni même analogue à l'albumine du blanc d'œuf, ni, comme nous le verrons, à aucune autre matière albuminoïde, de même qu'avec aucune albumine du blanc d'œuf ou des produits d'altération qui en proviennent par l'action des acides ou des alcalis; elle reste elle-même.

M. Lieberkühn ayant soutenu que, quand on trouve quelque autre matière albuminoïde dans le lait, c'est que la caséine a été altérée, il y avait lieu de démontrer, non seulement que le lait contient d'autres matières albuminoïdes que la caséine, mais que celle-ci reste inaltérée dans le lait ancien, caillé ou même dans le fromage.

Du pouvoir rotatoire de la caséine du lait caillé. — Elle a été extraite et purifiée comme pour la caséine du lait frais. Trouvé, dans le carbonate de soude :

$$\alpha_j = 5^{\circ},04 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 201^{cc},$$

$$p = 4^{gr},43, \text{ cendres } 0^{gr},199, \ [\alpha]_j = 114^{\circ},3 \nwarrow$$

La caséine employée laissait 0,76 de cendres p. o/o. Pour dissoudre la caséine employée il a fallu $0^{gr},167$ de carbonate de soude.

Une autre expérience avec une caséine de même origine a donné également en solution sodique :

$$\alpha_j = 6^{\circ},9 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},282, \text{ cendres } 0^{gr},01, \ [\alpha]_j = 122^{\circ},3 \nwarrow$$

Dans la coagulation spontanée du lait, la caséine reste donc

inaltérée. Pourtant on avait constaté la présence des bactéries dans la masse; le petit-lait contenait de l'alcool, de l'acide acétique et de l'acide lactique.

Pouvoir rotatoire de la caséine extraite de la caillette d'un agneau. — La masse compacte retirée de la caillette d'un agneau (il y avait des bactéries) a été traitée comme le coagulum du lait. La caséine obtenue, en solution dans le carbonate de soude, est un peu colorée, assez difficile à observer. Trouvé :

$$\alpha_j = 5°,52 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},27, \text{ cendres } 0^{gr},009, \ [\alpha]_j = 102°,2 \searrow$$

Pouvoir rotatoire de la caséine du fromage d'Alsace nommé Münsterkaes. — Ce fromage était dans l'état particulier où la surface commence à devenir molle et coulante. J'ai employé un morceau du centre encore friable et bien blanc. La matière bien lavée à l'eau a été traitée comme le coagulum du lait. Après deux traitements, la matière est très blanche. La caséine obtenue a été observée en solution sodique. $2^{gr},995$ de matière (à 140°), cendres ($0^{gr},036$) déduites, exigent, pour être dissous, 2^{cc} de soude à 31/000. Trouvé :

$$\alpha_j = 8°,15 \searrow, \ l = 2, \ v = 80^{cc},$$
$$p = 2^{gr},995, \text{ cendres } 0^{gr},036, \ [\alpha]_j = 108°,9 \searrow$$

On ne peut donc pas soutenir que la caséine s'altère quand le lait se caille ou vieillit.

Sur la caséine soluble. — Existe-t-il une caséine soluble? Quelques auteurs se sont préoccupés de la recherche d'un état soluble de la caséine, comparable à l'albumine du blanc d'œuf. Il est certain que, dans ces termes, cette recherche était rationnelle, car il faut bien admettre que le lait contient la caséine à l'état de dissolution. Mais si l'on se propose de rechercher un état de la caséine

comparable à la primovalbumine ou à la secondovalbumine, je vais essayer de montrer que la tentative est vaine. Pourtant j'ai cru, un moment, avoir la véritable caséine soluble entre les mains. Il importe de faire voir comment j'ai corrigé mon erreur; et cette étude montrera une fois de plus quel est le genre d'influence des matières minérales, influence évidente dans le cas qui m'occupe, mais qui ne va jamais jusqu'à faire disparaître les propriétés fondamentales de la matière albuminoïde essentielle avec laquelle elles sont combinées ou mélangées.

Dans plusieurs préparations de caséine en quantité un peu notable, les eaux mères des reprécipitations de la caséine, de ses dissolutions sodiques ou ammoniacales, ont été concentrées par évaporation à douce chaleur. Pendant l'évaporation, presque rien ne se sépare à l'état insoluble, si ce n'est les pellicules qui se forment peu à peu. Les liqueurs étant réduites à un petit volume, on y ajoute de l'alcool à 96° cent., tant qu'il s'y forme un précipité. Le précipité, bien lavé à l'alcool plus faible et essoré, s'est trouvé soluble dans l'eau, sauf un très léger résidu. C'est ce produit que j'ai d'abord considéré comme de la caséine soluble et conservé comme tel. En effet, cette matière soluble m'avait donné, pour plusieurs préparations :

a. $\alpha_j = 8°,66 \searrow$, $l = 2$, $v = 5^{cc}$,
$p = 0^{gr},183$, cendres $0^{gr},019$, $[\alpha]_j = 118°,3 \searrow$
Cendres : 10,4 p. 0/0.

b. $\alpha_j = 5°,8 \searrow$, $l = 2$, $v = 5^{cc}$,
$p = 0^{gr},128$, cendres $0^{gr},013$, $[\alpha]_j = 113°,2 \searrow$
Cendres : 10,2 p. 0/0.

c. $\alpha_j = 2°,46 \searrow$, $l = 2$, $v = 5^{cc}$,
$p = 0^{gr},053$, cendres $0^{gr},05$, $[\alpha]_j = 116° \searrow$
Cendres : 48,5 p. 0/0.

Un semblable produit, conservé pendant six ans, observé de nouveau après nouvelle dissolution et reprécipitation par l'alcool, a donné, toujours en solution aqueuse :

$$d.\ \alpha_j = 8^\circ,2 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},166,\ \text{cendres}\ 0^{gr},01,\ [\alpha]_j = 123^\circ,5 \searrow$$
Cendres : 6,02 p. 0/0,

et cette matière, qui restait ainsi complètement soluble après les reprécipitations, avait tous les caractères d'un composé particulier, ne différant de la caséine que par sa solubilité dans l'eau. La solution produisait avec l'acide nitrique un précipité soluble dans un excès d'acide; elle donnait, avec l'acétate neutre et avec l'acétate basique de plomb un précipité soluble dans un excès de réactif. Enfin la matière sèche donnait par l'acide chlorhydrique fumant la coloration violette. Et si l'on ajoute que l'une des solutions examinées ne précipitait pas par l'acide acétique, il sera facile de comprendre comment pendant longtemps j'ai cru à l'existence d'une caséine soluble dépourvue d'alcali. L'illusion était d'autant plus facile que les expériences me montraient la quantité de matière minérale allant en diminuant avec les précipitations répétées. Avant de me prononcer définitivement, les produits de toutes les opérations ont été réunis et concentrés. La liqueur étant très concentrée, l'acide acétique, ajouté jusqu'à ce que la liqueur devînt franchement acide, détermina la formation d'un précipité très notable. Laissé le tout en contact pendant la nuit et filtré sans ajouter d'eau, pour avoir une solution aussi concentrée que possible. On a ainsi : *a*, une solution; *b*, un précipité.

a. La solution est directement observée et la valeur de p obtenue après expulsion de l'acide acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^\circ \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},17,\ \text{cendres}\ 0^{gr},019,\ [\alpha]_j = 117^\circ,6 \searrow$$
Cendres : 11,2 p. 0/0.

Les cendres sont insolubles, c'est de la chaux mêlée de carbonate. Il y a évidemment erreur sur le pouvoir rotatoire, à cause de cette masse de chaux.

b. Le précipité, bien lavé à l'eau, est redissous dans la moindre quantité possible d'ammoniaque. Trouvé :

$$\alpha_j = 8^\circ{,}16 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}154,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}004,\ [\alpha]_j = 132^\circ{,}4 \searrow$$

Cendres : 2,6 p. o/o.

Répété l'expérience sur une autre partie de la même matière; solution ammoniacale :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}72 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}181,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}005,\ [\alpha]_j = 130^\circ{,}4 \searrow$$

Cendres : 2,76 p. o/o.

Nous voilà retombés sur ce pouvoir rotatoire déjà noté comme remarquable. Les cendres sont insolubles dans l'eau. La solubilité était donc due à de la chaux, que la caséine entraîne malgré la présence de l'acide acétique en excès. Il pourrait se faire aussi que la caséine, comme acide fixe, déplaçât l'acide acétique pendant les évaporations. Les propriétés du caséinate de chaux expliquent cela. Le fait est certain, ce que j'avais considéré comme caséine soluble n'était qu'un produit calcaire auquel l'acide acétique dispute difficilement la base. Dans les purifications, la chaux s'accumule dans la liqueur, tandis qu'elle diminue dans le précipité, comme cela est visible par les expériences *a* et *b* ci-dessus.

Bref, il n'y a pas de caséine soluble comparable à la primovalbumine, c'est-à-dire soluble autrement que combinée avec une base appropriée ou un acide donné. Il n'y a pas de caséine coagulée comparable à l'albumine coagulée; la prétendue coagulation du

lait n'est qu'une précipitation d'un composé à fonction d'acide par un autre acide. La caséine soluble est celle qui se dissout dans les alcalis ou dans certains acides. La caséine est, de sa nature, insoluble; c'est pour avoir vu les choses sous un autre jour que Lehmann, entre autres, a parlé d'une *alkali-freies Caseïn* insoluble, parce qu'elle était riche en phosphates, et que Lieberkühn et Ch. Gerhardt ont fait tant de confusions. Soutenir, en un mot, que la solubilité de la caséine dépend des alcalis, c'est affirmer une vérité du même genre que celle-ci : la solubilité de l'acide molybdique dépend de la potasse. L'insolubilité de la caséine libre est une propriété qui, indépendamment du pouvoir rotatoire, suffit à la distinguer de l'albumine.

Avant de continuer cette étude, résumons dans un tableau les déterminations du pouvoir rotatoire de la caséine dans différentes circonstances :

ROTATION α_j, $l=2$.	VOLUME v de LA SOLUTION.	POIDS dans v, p.	CENDRES dans LE VOLUME v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j=\frac{v\alpha_j}{lp}$.	OBSERVATIONS.
α_j = 7°,1↖.....	31cc	1gr,111	0gr,005	99°,06↖	Solution acétique.
= 7,7......	40	1,544	0,006	99,74	Solution acétique, caséine longtemps chauffée.
= 4,07.....	80	1,544	//	105,4	Solution acétique étendue d'eau.
= 3,33.....	10	0,177	0,001	94,0	Solution acétique, acide plus concentré.
= 4,66.....	26	0,5576	0,002	108,6	Solution chlorhydrique.
= 9,96.....	41	1,699	//	120,2	Solution en soude caustique.
= 7,44.....	5	0,16	0,006	116,2	Solution en potasse caustique.
= 6,05.....	5	0,13	0,008	116,3	Solution dans eau de chaux neutre.
= 4,77.....	5	0,101	0,008	118,1	Solution dans eau un peu alcaline.
= 7,38.....	5	0,16	0,018	115,3	Solution dans eau de baryte.
= 9,12.....	50	2,047	//	111,4	Solution par carbonate de soude.
= 4,9......	5	0,109	0,003	112,4	Solution par carbonate de soude; la solution rougit tournesol.
= 6,33.....	5	0,146	0,004	108,4	*Idem.*
= 12,32.....	5	0,264	0,0	116,7	Solution dans l'ammoniaque.
= 13,88.....	5	0,301	0,0005	115,2	*Idem.*

ROTATION α_j, $l = 2$.	VOLUME v de LA SOLUTION.	POIDS dans v, p.	CENDRES dans LE VOLUME v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}$.	OBSERVATIONS.
$\alpha_j =$ 4°,88.....	33^cc	0^gr,605	0^gr,005	133°,0 ↘	Solution daos l'ammoniaque.
= 4,6......	5	0,105	0,086	109,5	Solution par $PO^5HO\,2NaO$.
= 4,11.....	5	0,095	0,095	108,2	Solution par pyrophosphate de sondo.
= 7,22.....	5	0,157	0,045	114,96	Solution par borax.
= 5,32.....	10	0,218	0,005	122,.0	Caséine rendue impure par $PO^5\,3CaO$. Solution ammoniacale.
= 5,04.....	201	4,430	0,199	114,3	Caséine de lait caillé. Solution par CO^2NaO.
= 8,15.....	80	2,995	0,036	108,9	Caséine de fromage. Solution par NaOHO.
= 8,16.....	5	0,154	0,004	132,4	Caséine de caséine soluble (?). Solution ammoniacale.
= 8,66.....	5	0,183	0,019	118,3	Caséine soluble !!?

Étudions maintenant la caséine avec quelque détail, et assurons-nous de plus en plus que sa substance n'est pas identique à l'albumine.

De l'action de la chaleur sur les solutions alcalines de caséine. — Si l'albuminate de potasse ou de soude sont la caséine, et si l'albumine est le bialbuminate de soude, réciproquement le bicaséinate de potasse ou de soude sont l'albumine; en un mot, si la caséine et l'albumine sont la même substance, leurs propriétés sont réciproques.

Selon Lehmann, le blanc d'œuf contient 1,6 p. 0/0 de soude, et Ch. Gerhardt a calculé que cette quantité équivaut au bialbuminate de soude selon la formule de M. Lieberkühn. Si donc on fait avec la caséine une dissolution qui contienne une combinaison de cette matière renfermant 1,6 p. 0/0 de soude, la solution devra posséder avec le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf (−40° à −43°) les autres propriétés de ce produit. J'ai fait l'expérience. J'ai préparé une solution contenant, dans 200^cc, 3^gr,11 de caséinate de soude à 1,6 p. 0/0 d'alcali. La rotation de la solution est déterminée, et on trouve :

$$\alpha_i = 6°,6 ↘,\ l = 2,\ v = 100^{cc},\ p = 3^{gr},11,\ [\alpha]_j = 106°,1 ↘$$

La solution est portée à l'ébullition, elle ne se coagule pas : à peine quelques flocons. Laissé refroidir, ramené au volume initial, filtré et observé de nouveau :

$$\alpha_j = 6°,58 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},152, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 108°,2 \searrow$$

La solution, d'ailleurs, ne précipite en aucune façon par l'alcool.

La liqueur étant évaporée, le résidu, chauffé à 130° pendant 3 heures, s'est encore trouvé soluble dans l'eau.

La caséine ne reproduit donc pas les propriétés caractéristiques de l'albumine dans le blanc d'œuf.

Action de la chaleur sur la caséine pure. — On sait, par les expériences de M. Chevreul, que le blanc d'œuf peut être progressivement chauffé jusqu'à 100° cent. et un peu au-dessus sans perdre sa solubilité, et l'on a vu par ce travail que la primovalbumine pouvait même être portée à 130-140° cent. et conserver, avec sa solubilité, son pouvoir rotatoire propre. Nous avons vu, en outre, que la caséine peut être longtemps chauffée à 100° et au-dessus, sans cesser d'être soluble dans le carbonate de soude, dans l'acide acétique, etc. MM. Millon et Commaille ont chauffé la caséine jusqu'à 150°, en vue de déterminer l'eau qu'elle était susceptible de perdre; mais les savants chimistes ne se sont pas assurés que la caséine avait changé de propriétés. C'est en voulant me procurer de la caséine bien desséchée pour en prendre le pouvoir rotatoire que je me suis aperçu qu'elle cessait de se dissoudre dans le carbonate de soude, dans l'acide acétique et même dans la soude caustique en solution étendue. J'ai étudié de plus près le phénomène. Il est important en lui-même; il l'est surtout quand on compare la caséine à l'amandine.

Voici le détail d'une expérience :

Caséine séchée dans le vide sec (constant).......	$5^{gr},495$
——— après quatre heures à 130-140 degrés....	5 ,350
——— après une nouvelle heure..............	5 ,340
——— une heure de plus à 140 degrés.........	5 ,339
——— une heure de plus à 140-145 degrés.....	5 ,339

Toute la masse chauffée a été mise à digérer dans 200^{cc} d'eau contenant une quantité de carbonate de soude plus que suffisante pour la dissoudre, si elle était restée de la caséine inaltérée. Laissé en contact, à l'étuve, pendant 48 heures. La matière se gonfle et devient transparente comme une gelée. Jeté sur un filtre et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus alcalines; la matière se gonfle de plus en plus. Achevé le lavage avec de l'eau aiguisée d'acide acétique et enfin à l'eau bouillante; la matière se contracte sous l'action de l'acide acétique.

Matière insoluble.......................... $3^{gr},53$

66 p. o/o de la caséine sont donc devenus insolubles. Je me suis assuré qu'en continuant de chauffer et en portant la température à 150°, la quantité de matière devenant insoluble dans le carbonate de soude ou dans l'acide acétique pouvait atteindre 93 p. o/o.

La matière qui est restée soluble dans le carbonate de soude en est précipitée par l'acide acétique avec les apparences de la caséine. Après purification, elle a donné en solution dans la soude caustique :

$$\alpha_j = 4°,8 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},22, \text{ cendres } 0^{gr},006, \ [\alpha]_j = 109° \searrow$$

Ce n'est pas le pouvoir rotatoire de la caséine dans le même dissolvant.

Quant à la matière insoluble, elle n'a fourni, dans deux ana-

lyses, que 13,72 et 14,2 p. o/o d'azote. La caséine subirait donc une décomposition. C'est une question à reprendre.

Sur la quantité d'acide acétique que peut fixer la caséine. — I. $0^{gr},986$ de caséine (à 140°) sont dissous dans l'acide acétique; la solution est évaporée à 60-65°, puis le résidu séché sur la chaux vive à la température ordinaire.

Combinaison acétique........................ $1^{gr},49$

La matière est distillée comme il a été dit pour l'albumine. L'acide acétique a été dosé par la potasse titrée à 47/1000.

1re distillation. Eau.	75^{cc}. Recueilli.	70^{cc}. Potasse.	$7^{cc},30$
2e	50	50	0 ,90
3e	50	50	0 ,30
4e	50	50	0 ,01
		Potasse.	$8^{cc},51$

D'où acide acétique $C^4H^3O^3,HO$, $0^{gr},516$, soit 34,3 p. o/o.

Ce résultat a un contrôle dans l'augmentation du poids : $0^{gr},986$ de caséine donnent $1^{gr},49$ de produit; la différence qui exprime l'augmentation est $0^{gr},504$, soit 34,2 p. o/o. Il faut donc admettre que la caséine fixe l'acide acétique comme les alcaloïdes.

II. $8^{gr},945$ de caséine séchée dans le vide sont dissous dans l'acide acétique. La solution a été évaporée dans le vide sur la chaux vive. La matière a été laissée ainsi jusqu'à ce que deux pesées consécutives, à 24 heures d'intervalle, fussent égales.

Combinaison acétique........................ $12^{gr},1$

Le produit est pulvérisable, sans odeur acétique; l'odeur ne se développe que peu à peu au contact de l'air. L'eau qu'on y ajoute devient aussitôt acide. Les produits distillés ont exigé $49^{cc},4$ de solution potassique normale. Soit, acide acétique $C^4H^3O^3,HO$, $2^{gr},994$ et 24,5 p. o/o.

Une autre opération a donné :

Composé acétique	$3^{gr},265$
Liqueur potassique normale	$13^{cc},61$
Acide acétique correspondant	$0^{gr},8166$
Acide acétique p. o/o	25,01

III. Une solution acétique de caséine a été évaporée à 100° et séchée ensuite à 130-140°, jusqu'à poids constant.

Combinaison acétique à 130-140 degrés	$9^{gr},87$
Liqueur potassique normale	$25^{cc},4$
Acide acétique équivalent	$1^{gr},524$
Acide acétique p. o/o	15,4

La caséine retient donc l'acide acétique à température élevée.

Malgré l'incertitude concernant la formule de M. Lieberkühn, j'ai calculé et trouvé les rapports suivants pour ces dosages :

$$\text{I.}\quad C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22},\ 7(C^{4}H^{3}O^{3},\ HO)$$

$$\text{II.}\quad C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22},\ 4(C^{4}H^{3}O^{3},\ HO)$$

$$\text{III.}\quad C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22},\ 2,5(C^{4}H^{3}O^{3},HO)$$

Sur l'altération que subit la caséine chauffée avec l'acide acétique. — La caséine qui a été soumise aux épreuves précédentes reste-t-elle inaltérée ?

a. Considérons d'abord le résidu de la distillation de l'opération II. La caséine se retrouve gonflée dans la fiole; elle se dissout presque sans résidu dans le carbonate de soude étendu. La solution a été précipitée exactement par l'acide acétique. Le produit bien lavé a toute l'apparence de la caséine. Il en a aussi les autres propriétés. En effet la solution acétique du produit sec dans l'acide

à 3 ou 4 équivalents d'eau a donné, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3^\circ,7 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},194,\ \text{cendres } 0^{gr},002,\ [\alpha] = 95,^\circ 3 \searrow$$

b. Le résidu de la distillation de l'opération III semble en partie soluble dans l'eau; si l'on reprend la partie insoluble, la plus abondante, par le carbonate de soude, la matière se gonfle et ne se dissout pas; par le lavage à l'eau elle prend l'aspect gélatineux très gonflé de la caséine pure devenue insoluble par l'action de la chaleur.

Le résultat *a*, ci-dessus, doit être rapproché de ce qui arrive aux albumines du blanc d'œuf dans les mêmes circonstances; celles-ci ne subissent pas impunément l'action de l'acide acétique et d'une température de 100° : le pouvoir rotatoire des produits a changé, tandis que la caséine a conservé le sien avec ses autres propriétés. Ces rapprochements sont importants au point de vue du problème dont la solution me préoccupe.

De quelques propriétés de la caséine et de l'action de quelques réactifs sur les solutions alcalines ou acides de la caséine. — Plusieurs des faits dont il va être question sont ou nouveaux, ou considérés sous un jour nouveau. Il est utile, pour celui qui veut être édifié sur la non-identité substantielle, de comparer ces faits avec ceux qui ont été rapportés dans le chapitre relatif aux albumines du blanc d'œuf.

1° Soit d'abord une solution de caséine dans le carbonate de soude, neutre ou à peine alcaline, contenant 2 à 3 p. 0/0 de caséine pour 100^{cc}. Nous savons déjà qu'une telle solution ne coagule pas par la chaleur; en outre, elle supporte l'addition de 2 à 3 volumes d'alcool à 85° cent. sans même louchir : un peu d'une solution concentrée d'acétate de soude ajoutée au mélange alcoolique y détermine un trouble très apparent.

Si la solution au même titre est faite de telle sorte qu'elle rougisse le papier de tournesol très sensible, elle supporte son volume d'alcool à 90° cent. et même à 94° cent. sans louchir; un volume double d'alcool amène un trouble, et l'addition d'un peu d'acétate de soude y provoque l'apparition de flocons très apparents. Cette solution ne coagule pas non plus par la chaleur.

L'acétate neutre de plomb ou l'extrait de saturne produisent dans ces solutions un précipité en masse épaisse, soluble dans un excès de l'un et l'autre réactif.

Elles précipitent également par l'acide phosphorique ordinaire et par l'acide métaphosphorique; le précipité est insoluble dans l'un et l'autre. Le précipité par l'acide métaphosphorique est également insoluble dans un grand excès d'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, bouillant. L'acide métaphosphorique précipite également les solutions acétiques de caséine.

J'ai fait une solution de caséine dans la potasse caustique, exactement aussi alcaline que le blanc d'œuf et aussi concentrée qu'une solution de celui-ci dans son volume d'eau et filtrée :

Caséine potassique.	*Blanc d'œuf.*
Ne coagule pas par la chaleur.	Coagule ou ne coagule pas par la chaleur [1].
Par l'acide acétique, précipité en masse, soluble à froid dans un excès d'acide : la solution est plus rapide à chaud.	Par l'acide acétique en excès notable, pas de précipité; si l'on chauffe, coagulation immédiate. Le coagulum n'a l'air de se dissoudre que dans un excès énorme d'acide acétique, à l'ébullition.
Par l'acide phosphorique ordinaire, précipité insoluble dans un excès.	Par l'acide phosphorique ordinaire, pas de précipité.

2° Les réactions sont sensiblement les mêmes pour la solution

[1] Il arrive souvent que des solutions de blanc d'œuf, à ce titre, ne coagulent pas par la chaleur. Si l'on ajoute une trace d'acide acétique, la coagulation est immédiate.

ammoniacale de caséine. La solution dans le carbonate d'ammoniaque louchit, et précipite même, par l'addition de l'alcool au même titre.

3° *Solution calcique de caséine.* — Une solution calcique de caséine presque neutre, contenant un peu plus de 1 p. o/o de caséine, se trouble et devient opaque par l'ébullition; en se refroidissant la liqueur redevient limpide; on peut répéter deux ou trois fois la même expérience sur la même solution.

La même solution est précipitée par l'acide métaphosphorique; le précipité disparaît, à chaud, dans un grand excès d'acide acétique; mais le trouble reparaît par le refroidissement.

Une solution de caséine dans l'eau de chaux, deux fois plus concentrée que la précédente et bleuissant vivement le papier rougi de tournesol, se trouble et précipite presque à l'ébullition; elle s'éclaircit par le refroidissement. Après trois ou quatre ébullitions la liqueur reste trouble. L'acide acétique redissout le précipité, mais incomplètement, si l'ébullition a été trop souvent répétée.

La même solution donne par l'alcool un précipité qui s'agglomère. Le précipité se dissout difficilement dans l'eau, et la solution ne s'obtient pas limpide.

La solution calcique de caséine est précipitée par le sous-acétate de plomb; insoluble dans un excès de réactif.

Quand on y fait passer un courant d'acide carbonique, même prolongé, il n'y a pas de précipité d'abord; mais, le gaz ayant cessé de passer, la liqueur se trouble tout à coup peu de temps après. L'acide acétique redissout le précipité.

4° *Solution barytique de caséine.* — La solution de caséine dans l'eau de baryte contenant 3 p. o/o de matière se trouble bien avant l'ébullition; le trouble disparaît par le refroidissement; les choses se passent d'ailleurs comme pour le composé calcique. La solution précipite par l'alcool en volumineux flocons, qui, essorés, sont insolubles dans l'eau.

5° Les solutions de caséine dans le phosphate de soude et dans le borax, à réaction alcaline et à 2 à 3 p. 0/0 de matière, ne se troublent pas par la chaleur.

6° La solution acétique de caséine ne précipite pas par l'alcool concentré et en grand excès.

Elle se recouvre d'une pellicule quand on l'évapore.

Elle précipite sous forme de flocons quand on y ajoute certaines solutions salines : du sulfate de magnésie, du sulfate de soude et même de l'acétate de soude. La précipitation par ce dernier sel est difficile à expliquer autrement que par suite du changement de milieu.

Si l'on ajoute à la solution acétique de caséine de l'acide chlorhydrique moyennement concentré, il s'y produit un précipité floconneux abondant, qui disparaît dans l'acide chlorhydrique fumant, pour reparaître par une addition d'eau.

7° *Solution chlorhydrique de caséine.* — Une solution saturée de caséine dans l'acide chlorhydrique étendu à 2/1000 d'acide fumant, étant traitée par de l'acide chlorhydrique étendu à 1/2 d'acide fumant, avec précaution, tant qu'il y a formation d'un précipité, donne lieu à une séparation si complète de la caséine, que la solution séparée du précipité en contient à peine. Le précipité, ainsi qu'il sera démontré, est un chlorhydrate de caséine. Cette combinaison est si peu soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique qu'on s'explique ainsi pourquoi la caséine semble ne pas se dissoudre dans l'acide à 2 ou 3/100.

Composition du chlorhydrate de caséine. — Une solution de caséine dans l'acide chlorhydrique à 2/1000, contenant 2 à 3 p. 0/0 de matière, est additionnée d'acide chlorhydrique fumant étendu de son volume d'eau, aussi longtemps qu'il s'y forme un précipité[1]. Celui-ci, recueilli sur un filtre, rapidement essoré sur

[1] La précipitation est si complète que les eaux mères sont à peine troublées quand on les sature exactement par l'ammoniaque.

porcelaine dégourdie, est mis à sécher sur la chaux vive, dans le vide, jusqu'à poids constant. Dosé le chlore et trouvé :

	I.	II.	III.
Composé chlorhydrique......	0gr,71	0gr,937	1gr,18
Chlorure d'argent...........	0 ,24	0 ,435	0 ,46
Acide chlorhydrique équivalent.	0 ,061	0 ,1106	0 ,117
Acide chlorhydrique p. 0/0....	8,59	11,8	9 ,91

IV. Une solution concentrée de caséine dans l'acide chlorhydrique à 4 ou 5/1000 est précipitée par une addition d'alcool à 95° cent. et plus complètement par une addition d'éther au mélange alcoolique. Le précipité recueilli, lavé avec un peu d'alcool éthéré, est mis à sécher dans le vide sur chaux vive jusqu'à poids constant. Les eaux mères alcooliques ne contiennent plus que fort peu de caséine.

Composé chlorhydrique....................	1gr,1
Chlorure d'argent.........................	0 ,6
Acide chlorhydrique équivalent..............	0 ,153
Acide chlorhydrique p. 0/0..................	13,9

L'acide chlorhydrique altère-t-il la caséine? — Nous savons déjà que le pouvoir rotatoire de la caséine dans l'acide chlorhydrique est normal. Il s'agit de savoir s'il en serait de même par l'emploi d'un acide plus concentré.

1° La caséine a été dissoute dans l'acide chlorhydrique à 1/200. Elle en a été exactement reprécipitée par l'ammoniaque; le précipité, bien lavé, a été observé en solution ammoniacale. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,44 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},097, \text{ cendres } 0, \ [\alpha]_j = 114°,4 \searrow$$

2° La même solution a été précipitée, comme plus haut, par l'alcool éthéré. Le précipité, lavé d'abord à l'alcool éthéré, puis à

l'eau, perd sensiblement tout son acide chlorhydrique, et fort peu de chose se dissout qui peut être précipité par l'ammoniaque. Le produit, bien lavé, est dissous, encore humide, dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 5°,4 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},14, \text{ cendres } 0, \; [\alpha]_j = 96°,4 \searrow$$

Les pouvoirs rotatoires nous démontrent que la caséine n'est pas altérée par l'acide chlorhydrique.

AUTRES MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU LAIT.

LACTALBUMINE ET GALACTOZYMASE.

Le petit-lait filtré que l'on obtient dans la préparation de la caséine par le procédé que j'ai décrit est additionné d'alcool à 95° cent. tant qu'il s'y forme un précipité. Celui-ci est très volumineux; il est recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool pour enlever le sucre de lait; il faut s'assurer que le dernier lavage à l'alcool plus faible, évaporé, ne donne plus de résidu réduisant le réactif cupro-potassique. Le produit essoré se réduit beaucoup. La matière est délayée dans l'eau en la bien brassant. Laissé infuser pendant la nuit et jeté sur un filtre. Lavé à l'eau aussi longtemps que le liquide filtré se troubla par l'alcool. Toutes les liqueurs filtrées sont reprécipitées par l'alcool.

Le lait contient donc, outre la caséine, au moins deux matières albuminoïdes différentes, l'une que l'alcool coagule, l'autre qui reste soluble après ce traitement. La première est la *lactalbumine,* la seconde, la *galactozymase.* Leur somme représente environ le 1/20 de la caséine.

Étudions ces deux substances.

Lactalbumine. — Le produit, bien lavé à l'eau, est une matière

blanche bien différente de la caséine par son aspect, ainsi que de l'albumine coagulée. Lorsqu'on le délaye dans l'eau, il y forme un magma blanc de lait. C'est un mélange qui contient beaucoup de matières minérales, phosphate de chaux, etc. Pour le purifier, on traite la masse par la soude caustique très étendue; pour la matière extraite de 300^{cc} de lait, 9^{cc} de solution sodique à 31/1000 suffisent. Il reste un résidu insoluble, qui est précisément formé des matières minérales dont il a été question. La solution filtrée, alcaline, un peu jaune, a été immédiatement observée. Trouvé, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}12 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}103, \text{ cendres } 0^{gr}{,}022, \; [\alpha]_j = 75^\circ{,}7 \searrow$$

C'est le pouvoir rotatoire en solution sodique; il est également éloigné de celui de la caséine et de celui de l'albumine.

La solution alcaline traitée par l'acide acétique donne un précipité parfaitement blanc, qui ne se dépose complètement que par une addition d'alcool. Le précipité, bien lavé à l'eau, a de nouveau été observé en solution sodique. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}188, \text{ cendres } 0^{gr}{,}006, \; [\alpha]_j = 66^\circ{,}5 \searrow$$

La matière a été de nouveau précipitée par l'acide acétique, etc. Le produit, bien lavé, *encore humide*, a été dissous dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Observé, la combinaison acétique étant détruite, dessiccation à 140°. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}228, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \; [\alpha]_j = 54^\circ{,}8 \searrow$$

Dans la purification de la galactozymase par reprécipitation, il se sépare encore de la lactalbumine. Elle a été observée à part;

lavée avec soin et *encore humide,* dissoute dans une solution étendue de carbonate de soude. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ,76 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},23, \text{ cendres } 0^{gr},015, \ [\alpha]_j = 62^\circ,6 \searrow$$

La matière précipitée par l'acide acétique de cette solution en présence de l'alcool, comme il a été dit plus haut, bien lavée, *encore humide,* se dissout dans l'acide acétique. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140°, trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ,08 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},188, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 54^\circ,2 \searrow$$

La matière que la galactozymase entraîne est donc bien la même qui devient insoluble du premier coup.

On peut, à bon droit, se demander si la matière dont il s'agit n'est pas un mélange qui contiendrait de la caséine. Cependant les déterminations précédentes ne sauraient laisser douter qu'il ne s'agit pas là de caséine. Mais voici un argument sans réplique. J'ai insisté sur la nécessité d'employer la matière encore humide pour la dissoudre dans le carbonate de soude ou dans l'acide acétique. En effet, quand elle a été desséchée et conservée pendant quelque temps, elle devient insoluble dans le carbonate de soude et dans l'acide acétique, si bien qu'ayant voulu déterminer de nouveau le pouvoir rotatoire d'un produit conservé depuis six ans, elle a refusé de se dissoudre. Or la caséine desséchée, même chauffée à 100° et au delà, reste soluble, même après dix années. J'ajoute qu'elle ne peut pas être confondue avec les albumines du blanc d'œuf ou du sang, car, après sa coagulation par l'alcool, récente et encore humide, elle est soluble dans le carbonate de soude et dans l'acide acétique, ce qui n'a pas lieu pour les autres.

Galactozymase. — La partie soluble dans l'eau, après une ou

deux reprécipitations, se dissout presque complètement. C'est la moins abondante des albuminoïdes du lait. La solution aqueuse observée a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ,35 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},206, \text{ cendres } 0^{gr},014, \ [\alpha]_j = 40^\circ,6 \searrow.$$

La solution de galactozymase est coagulable par la chaleur; elle est précipitée par l'acétate neutre de plomb; le précipité est soluble dans un grand excès de réactif. Elle est aussi précipitée par le sous-acétate; le précipité est soluble dans un excès. L'acide acétique ne la précipite pas, mais bien l'acide nitrique; un excès d'acide la redissout, et la solution jaunit ensuite. L'acide phosphorique ordinaire ne la trouble pas. Le nitrate de mercure y produit un précipité blanc, qui rougit quand on chauffe.

Une propriété singulière de cette substance, c'est que, lorsqu'on l'a reprécipitée par l'alcool un certain nombre de fois et qu'on la reprend par l'eau, elle peut ne pas se dissoudre immédiatement; mais peu à peu elle se redissout.

Sa solution, mise avec de l'empois de fécule au 30e ($0^{gr},3$ pour 30^{gr} d'empois), en opère lentement la fluidification à la température de 35° à 40°; elle est complète, mais même après 24 heures de contact, il n'y pas de glucose produite; deux des modifications solubles de la fécule se forment seules.

Influence du temps sur la galactozymase. — Une certaine quantité de galactozymase, conservée depuis huit ans après avoir été desséchée, ne s'est plus complètement dissoute dans l'eau; et la solution, observée de nouveau, a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ,44 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},165, \text{ cendres } 0^{gr},005, \ [\alpha]_j = 52^\circ,1 \searrow.$$

Cette solution est encore coagulable par la chaleur; elle louchit à 55° cent., les flocons apparaissent à 60°.

La portion qui est devenue insoluble se dissout dans l'acide acétique, ce qui la distingue de la lactalbumine; elle ne se dissout pas dans l'ammoniaque, ce qui la distingue de la caséine.

L'étude de ces deux matières est à compléter. Je n'insiste pas davantage, puisqu'il est maintenant certain, grâce à ce que M. Dumas a bien voulu dire à ce sujet, qu'on ne peut pas contester l'existence dans le lait de deux autres matières albuminoïdes. J'ajoute seulement que l'on peut isoler la galactozymase du petit-lait du lait spontanément caillé.

Sur la matière naturellement insoluble que contient le lait. — Cette matière s'obtient par le procédé suivant : le lait très frais est coagulé par l'acide acétique à la plus basse température possible. On s'arrange pour que le petit-lait soit bien séparé du caillot, et on le passe sur un filtre en papier solide, à grain fin et bien uni. Le coagulum étant bien lavé, les eaux sont passées sur le même filtre. Le coagulum est bien épuisé de corps gras par l'éther, et les liqueurs éthérées réunies pour laisser déposer ce qu'elles tiennent en suspension. Lorsque l'épuisement par l'éther est achevé, le caillot est repris par une quantité suffisante d'une solution étendue de carbonate de soude, comme dans la préparation de la caséine. La solution trouble est filtrée sur le filtre qui contient déjà les produits des premières filtrations. La filtration est longue; il faut créosoter les liqueurs et opérer en lieu frais. Le filtre retient tout ce qui est insoluble dans le carbonate de soude. On le lave à l'eau légèrement alcaline par le carbonate de soude et enfin à l'eau. Il faut éviter que sur aucune partie du filtre la matière ne se dessèche. On détache, à l'aide d'une carte en carton fin, tout ce que le filtre a retenu et, encore humide, on l'épuise encore par l'éther. Les premières liqueurs éthérées sont filtrées, si quelque chose d'insoluble s'y est déposé, sur un nouveau filtre, sur lequel on reçoit les matières insolubles et les liqueurs éthérées du premier filtre après le traitement à l'éther; lorsque l'éther a enlevé tout le beurre, les matières sont encore lavées sur le filtre, au carbonate

de soude de plus en plus étendu, encore à l'eau et enfin avec de l'eau aiguisée d'acide acétique, pour finir par un dernier lavage à l'eau. Le produit ainsi obtenu se résout, au microscope, en une foule de fines granulations moléculaires, débris de cellules et d'épithélium de la glande. Ce n'est pas un composé chimique; c'est quelque chose d'organisé. Je reviendrai dans un autre travail sur ces granulations moléculaires et sur les globules graisseux du lait.

Telles sont, outre la caséine, les matières de nature albuminoïde que le lait contient.

Expériences complémentaires sur les matières albuminoïdes du lait de vache. — Avant les recherches de M. Dumas et les miennes sur les matières autres que la caséine du lait, M. Morin de Genève, je crois, et plus tard MM. Millon et Commaille, ont reconnu l'existence d'une autre matière que la caséine dans le lait (l'une d'elles a été nommée lactoprotéine par MM. Millon et Commaille) et, en outre, une matière insoluble, qu'ils ont considérée comme un état particulier, insoluble, de la caséine. D'autres chimistes ont parlé de peptones dans le lait. Il serait trop long de discuter ces divers travaux ou opinions. Je me bornerai à faire remarquer que le procédé d'analyse que j'ai suivi a dû fournir les matières que j'ai isolées telles qu'elles existent dans le lait, sauf l'une d'elles qui a été coagulée par l'alcool; quant à la caséine insoluble de MM. Millon et Commaille, je crois que ces savants ne se seraient pas mépris s'ils avaient regardé ce produit avec les yeux de l'histologiste. Je confirme leur observation, mais ce qu'ils ont pris pour un composé chimique est quelque chose d'organisé et d'insoluble en tant qu'organisé, sur quoi je reviendrai ailleurs.

A l'encontre des chimistes qui ont reconnu d'autres albuminoïdes dans le lait, outre la caséine, il y a l'opinion de M. Lieberkühn. Ce savant a soutenu que le lait frais contenait seulement de la caséine et que ce que l'on avait isolé de différent de celle-ci était un des produits de son altération. Ce qui précède suffit à

infirmer l'assertion de M. Lieberkühn, et je n'insiste pas, mais on peut donner une preuve directe que ce savant était dans l'erreur.

Il est évident que, si le lait ne contient que de la caséine, le pouvoir rotatoire de la matière albuminoïde totale du lait doit être celui de la caséine; il doit être moindre si cette totalité est constituée par le mélange de caséine, de lactalbumine et de galactozymase. Il est possible d'obtenir cette totalité et de démontrer en effet que son pouvoir est plus petit que 110°↘.

Pouvoir rotatoire du mélange albuminoïde que contient le lait. — Il est possible de précipiter du lait, en même temps et à la fois, la totalité des matières animales.

D'un volume de lait venant d'être trait, on fait deux parts égales, que l'on traite par l'alcool dans les deux circonstances que voici :

1° 200cc de lait sont acidulés par l'acide acétique (on sait que cela est possible sans qu'il y ait coagulation immédiate), et aussitôt précipités par une quantité suffisante d'alcool assez fort pour qu'il ne reste plus de matière albuminoïde en solution.

2° Les 200cc de la seconde partie sont directement précipités par l'alcool, de la même manière.

Les précipités sont séparément recueillis et lavés à l'alcool plus faible pour enlever le sucre de lait.

Je note que les liqueurs alcooliques réunies ont été distillées et que, dans le résidu concentré, il ne se produisit aucune coagulation; le sucre de lait se cristallise très facilement, etc. On peut donc admettre que l'alcool a précipité toute la matière albuminoïde.

Les précipités albumineux ont été lavés bien exactement à l'éther, sans alcool, pour les bien débarrasser de beurre. L'éther étant évaporé, la matière a été délayée dans une quantité suffisante

d'une solution étendue de carbonate de soude. Après 24 heures de contact, tout paraissait dissous, sauf un léger résidu, comme une gelée, contenant les granulations moléculaires et autres débris de cellules. La filtration répétée fournit des solutions limpides, qui ont été observées. Trouvé :

1° Matières du lait acidulé :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}12 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}175, \text{ cendres } 0^{gr}{,}004, \ [\alpha]_j = 89^\circ{,}1 \searrow.$$

2° Matières du lait sans addition :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}1 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}225, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \ [\alpha]_j = 91^\circ{,}1 \searrow.$$

Autre manière de démontrer que le lait ne contient pas que de la caséine. — Le lait à peine trait, selon une indication de M. Voelcker, est saturé de chlorure de sodium en cristaux, à froid. La saturation étant complète et le chlorure de sodium en léger excès, on a filtré et refiltré jusqu'à ce que le liquide passât limpide. Le filtre a retenu un produit qui y a été lavé avec une solution de chlorure de sodium saturée à froid. La matière étant détachée du filtre (elle y adhère fortement) a été épuisée par l'éther. Après ce traitement la masse blanc-grisâtre est délayée dans l'eau, jetée sur un filtre et lavée à l'eau aussi longtemps que quelque chose se dissout.

Les matériaux du précipité se partagent donc en deux parties :

a. Partie insoluble. — Elle se dissout dans l'eau légèrement ammoniacale, sauf un léger résidu qui a l'apparence d'une gelée granuleuse. La solution ammoniacale est précipitée par l'acide acétique. Le produit lavé à l'eau, à l'éther alcoolisé et encore

à l'eau, est redissous dans l'eau très faiblement ammoniacale. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}9 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}128, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \; [\alpha]_j = 115^\circ{,}2 \searrow.$$

b. Partie dissoute. — La solution est traitée par l'acide acétique; le précipité assez abondant est redissous dans l'ammoniaque et reprécipité par l'acide acétique, lavé à l'eau, à l'éther et encore à l'eau, puis redissous dans l'eau très légèrement ammoniacale. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}5 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}097, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0001, \; [\alpha]_j = 115^\circ{,}9 \searrow.$$

C'est de la caséine que l'on peut dire qu'elle est extraite du lait sans coagulation et pourtant insoluble. Le chlorure de sodium ne précipite donc, du lait, guère que la caséine. Les autres matières albuminoïdes doivent se trouver dans les eaux mères séparées de la partie précipitée.

Les eaux mères saturées de chlorure de sodium ont été additionnées d'alcool tant qu'il y a eu précipité. Celui-ci est floconneux, mêlé de cristaux de chlorure de sodium; il est recueilli et lavé à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par le nitrate d'argent. Quelque chose se dissout dans l'eau, car les premières liqueurs dévient à gauche; cela répond à la galactozymase, que je n'ai pas essayé d'isoler autrement. Du produit insoluble dans l'eau on fait deux parts. Une partie est dissoute dans l'acide acétique, l'autre dans l'ammoniaque. La solution se fait lentement dans l'ammoniaque, aisément dans l'acide acétique à l'aide d'une douce chaleur. Trouvé :

Solution acétique. — Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}22 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}102, \text{ cendres } 0^{gr}{,}014, \; [\alpha]_j = 59^\circ{,}8 \searrow.$$

Solution ammoniacale. — Dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}44 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}1, \text{ cendres } 0^{gr}{,}004, \; [\alpha]_j = 72^\circ \searrow.$$

C'est là sensiblement le pouvoir rotatoire de la lactalbumine.

Donc, par un procédé d'analyse immédiate qui exclut l'emploi de la chaleur, les mêmes produits se retrouvent dans le lait. Les produits qu'on en isole à 50° par la prétendue coagulation sous l'influence de l'acide acétique préexistent et sont parties constituantes nécessaires du lait.

Nous examinerons, dans le chapitre relatif aux protéines, l'opinion de M. Lieberkühn concernant les identifications de l'albumine et de la caséine.

CHAPITRE TROISIÈME.

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU JAUNE DE L'ŒUF DE POULE.

Au sujet de la matière albuminoïde qu'ils ont distinguée sous le nom de *vitelline*, MM. Dumas et Cahours s'expriment comme ceci :

« La vitelline constitue la matière albumineuse du jaune de l'œuf; elle s'obtient aisément en traitant le jaune d'œuf cuit et réduit en poudre grossière par l'éther, qui lui enlève la matière grasse; il reste une substance albumineuse incolore, coagulée et par conséquent insoluble. La vitelline donne, avec l'acide chlorhydrique, les mêmes réactions que l'albumine ou la caséine; mais elle en diffère toutefois par la composition, comme l'a reconnu M. Jones [1]. »

D'après cela, la vitelline a été considérée comme une substance soluble que la chaleur coagule.

Plus tard Lehmann a distingué une vitelline soluble, qu'il disait être un mélange d'albumine et de caséine, et, à côté de cette vitelline, une matière insoluble qu'il considérait comme de la caséine exempte d'alcali (*alkali freies caseïn*) et chargée de beaucoup de phosphate calcaire. M. Schutzenberger a adopté cette manière de voir [2]. Plus récemment, M. Wurtz a émis l'idée que la vitelline « est très voisine, identique peut-être avec la globuline du cristallin [3]. » Il ajoute tout de suite après que, « dans ce dernier organe, comme dans le jaune d'œuf, cette matière est associée avec

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), VI, p. 422.

(2) Voyez l'introduction.

(3) Ad. Wurtz, *Traité de chimie biologique*, p. 106 (1880).

la lécithine [1]. » Cependant l'auteur continue et assure que « ses propriétés sont encore peu connues et qu'elle se présente à l'état non coagulé et à l'état de coagulation [2]. » De façon que la partie soluble du jaune d'œuf et l'insoluble seraient substantiellement identiques.

Plusieurs autres auteurs se sont occupés de la vitelline et de la composition immédiate du jaune d'œuf. Je ne peux analyser, faute de temps, tous les travaux dont la vitelline a été l'objet. Parmi les opinions qui ont été émises, la plus originale est sans contredit la suivante : « Le vitellus de l'œuf est neutre; il contient une matière albuminoïde insoluble, qui paraît être faiblement unie à un corps phosphoré; on lui a donné le non de *vitelline;* cette substance est mélangée *d'une trace de caséine* et d'une certaine proportion d'albumine coagulable par la chaleur [3]. »

Il est difficile que les opinions soient plus incohérentes. La matière albumineuse du jaune n'est pas ce que l'on croit, elle est bien plus complexe que ne le supposent les auteurs, et il n'entre rien de ce qu'ils ont supposé dans sa composition. Dans l'état où la question se présente à mes yeux, il faut conserver le nom de *vitelline* à l'ensemble de la matière que MM. Dumas et Cahours ont analysée, puisque ces savants n'ont pas fait l'analyse immédiate du produit; de cette façon on aura un point de repère pour comparer entre eux les corps que l'on pourra en séparer, lorsque l'analyse élémentaire en aura été faite.

En réalité, le jaune d'œuf contient des matières albuminoïdes solubles, qui ne se confondent pas avec l'albumine des auteurs ou la caséine, et un produit insoluble, qui, loin d'être l'*alkali freies caseïn* selon Lehmann, ou la globuline coagulée selon M. Wurtz, n'est pas même un principe immédiat, mais quelque chose d'organisé et, par conséquent, de complexe.

(1) Ad. Wurtz, *Traité de chimie biologique*, p. 106 (1880).

(2) *Ibidem.*

(3) A. Gautier, *Chimie appliquée à la physiologie*, t. II, p. 432 (1874).

ANALYSE IMMÉDIATE DU JAUNE D'ŒUF.

Je ne peux pas m'empêcher de dire que ce travail a pour origine l'étude de ce qui se passe quand on brouille par de vigoureuses secousses (comme le faisait M. Donné) le contenu d'un œuf et, en particulier, d'un œuf d'autruche. L'œuf brouillé ne se putréfie pas (dans le sens vulgaire du mot), mais il fermente. Comme je ne pouvais pas admettre une fermentation sans cause, j'ai appliqué la théorie du microzyma, et j'ai recherché ces granulations moléculaires dans le jaune. Elles y existent. Il faudra les faire connaître et montrer que le jaune d'œuf contient vraiment des granulations moléculaires organisées.

Comme dans l'analyse du blanc d'œuf, j'ai évité d'employer, autant que possible, les réactions violentes et, le plus souvent, j'ai employé seulement l'eau, l'alcool et l'éther.

Cest du jaune d'œuf de poule qu'il s'agira dans ce chapitre, d'œufs frais et fécondés. Cependant les mêmes produits existent déjà dans le vitellus dès le calyce.

Les jaunes sont reçus, bien entiers, dans une grande masse d'eau distillée, pour les laver et les dépouiller du blanc adhérent; on les lave ainsi plusieurs fois, et avec un peu d'attention on parvient à ne pas les briser. On peut aussi essuyer les jaunes en les faisant rouler sur un linge : le résultat final est le même; mais le lavage à l'eau est plus pratique.

Les jaunes sont rompus dans l'eau, battus, et le liquide passé par un linge fin, bien propre, pour ôter les membranes. Pour douze jaunes moyens, 160 à 165 grammes, il faut employer 1600 à 1700 centimètres cubes d'eau distillée. En été il est prudent de se servir d'eau créosotée ou phéniquée à une goutte pour 100 centimètres cubes. Le mélange étant bien homogène, on laisse déposer dans une fiole ou dans un vase à précipités conique. Généralement le liquide éclairci est incolore. Avec moins d'eau il est invariablement jaune, et le dépôt se fait mal. Il vaut mieux em-

ployer trop d'eau que trop peu, car les matières albuminoïdes qui se dissolvent, étant concentrées, peuvent dissoudre la matière colorante, la lécithine et des corps gras. Si l'on n'a en vue que la partie insoluble du jaune, il est bon d'exagérer la masse d'eau, mais si l'on veut utiliser les produits dissous, il est convenable de rester dans les limites que j'ai d'abord indiquées. Le dépôt étant effectué, ce qui exige quelquefois 12 à 24 heures, on siphonne les liqueurs limpides, on délaye le dépôt dans une nouvelle quantité d'eau un peu moindre et on laisse déposer pour siphonner une seconde fois. On continue de laver le dépôt par décantation, mais on rejette les dernières eaux comme ne contenant plus que trop peu de matière soluble, à moins qu'on ne tienne à faire un dosage. Le dépôt est reçu sur un filtre mouillé fait avec de bon papier; il y est lavé jusqu'à ce que les eaux écoulées ne donnent plus aucun louche par une addition d'alcool.

Ce premier traitement, quelquefois fort long, fournit ainsi *une solution* A et un *produit insoluble* B. Examinons-les successivement.

A. *La solution. Quantité de matière soluble dans le jaune.* — Cinq jaunes pesant 61^{gr},5 ont été lavés à outrance avec beaucoup d'eau. La première décantation a fourni 2500^{cc}, dont 40^{cc}, évaporés à siccité, après dessiccation à 100°, ont donné 0^{gr},051; la seconde décantation a fourni 2360^{cc}, dont 100^{cc}, évaporés, etc. ont donné 0^{gr},05. Les eaux de lavage, après qu'on a jeté le dépôt sur le filtre, ont été évaporées; il s'est produit un coagulum filant, et la matière séchée, 0^{gr},120, a complété la totalité des matières solubles :

Dans les premiers 2500^{cc}	3^{gr},187
Dans les seconds 2360^{cc}	1^{gr},180
Le reste	0^{gr},120
Matières solubles	4^{gr},487

100 de jaune d'œuf produisent ainsi 7^{gr},3 de matériaux solubles. Dans ce poids se trouvent comprises les matières extractives, qui représentent en moyenne environ 2,3 p. 0/0 et ne sont pas préci-

pitables par l'alcool. La quantité de matière albuminoïde précipitable par l'alcool est environ 4,5 à 4,8.

B. *Le produit insoluble. Quantité de matière albuminoïde insoluble dans le jaune.* — Examiné au microscope, il s'y montre formé de fines granulations moléculaires mobiles, agitées du mouvement brownien; quelquefois ou souvent, on y voit des sphérules vitellines, lesquelles sont finement granuleuses ou homogènes : si l'on ajoute, sous le microscope, un peu d'acide acétique ou de potasse caustique au dixième, les granulations moléculaires disparaissent. Quoi qu'il en soit, la matière étant bien égouttée, détachée du filtre, est épuisée par l'éther ordinaire aqueux et légèrement alcoolique. Il est utile d'introduire la matière dans une fiole bouchée et de bien agiter. L'éther se charge de matière colorante jaune, de lécithine et de corps gras, etc. Après huit ou dix traitements, la matière est d'une blancheur parfaite. Au microscope on trouve que les granulations moléculaires ont conservé leur forme; on y découvre encore quelques sphérules vitellines et leurs débris, qui affectent des formes qui peuvent tromper les observateurs peu attentifs. Après le lavage à l'éther, on opère un dernier lavage à l'eau, puis encore à l'éther alcoolisé. Après cette dernière opération, on fait sécher. Si la dessiccation a lieu à la température ordinaire, la matière prend l'aspect corné qui la fait ressembler à l'albumine coagulée. Mais si la dessiccation de la matière encore imprégnée d'éther se fait rapidement dans le vide sec, à la température ordinaire, elle apparaît en masses légères, d'une blancheur parfaite, se réduisant en poussière sous la pression des doigts.

Quelques dosages, naturellement un peu incertains, indiquent 12 à 13 p. 0/0 de cette matière séchée dans le vide. Le jaune d'œuf contient, en centièmes :

Matières albuminoïdes solubles.	4,5 à 4,8
Matières albuminoïdes insolubles (granulations). .	12 à 13

Étudions ces matières.

A. *Matières albuminoïdes du jaune solubles et précipitables par l'alcool.* — Pour obtenir une précipitation complète, il ne faut pas hésiter d'ajouter à la solution 3 à 4 volumes d'alcool à 94° cent. Le précipité est volumineux. Il est recueilli sur un filtre et lavé à l'alcool plus faible. Que le produit ainsi lavé et essoré soit blanc ou légèrement jaune, il faut le laver à l'éther, puis à l'éther mêlé d'alcool, afin de le débarrasser des traces de corps gras et de lécithine entraînés. Après ce traitement, la matière est parfaitement blanche, d'un blanc mat, avec quelque chose de l'aspect de la caséine mêlée d'albumine.

La matière essorée est délayée dans l'eau en brassant. Le mélange, jeté sur le filtre, fournit une solution et un produit insoluble; ce dernier est lavé à l'eau aussi longtemps que les eaux de lavage se troublent par une addition d'alcool.

La nouvelle solution est à son tour reprécipitée par l'alcool. Le nouveau précipité, essoré, est généralement trouvé soluble dans l'eau, sans résidu. S'il en arrivait autrement, il faudrait reprécipiter par l'alcool, etc.

Il existe donc deux matières albuminoïdes dans la partie soluble du jaune d'œuf, l'une que l'alcool coagule, c'est-à-dire rend insoluble, l'autre qui reste soluble. Le rapport quantitatif de ces produits est sensiblement le suivant :

Matière coagulable par l'alcool...............	2,1 à 2,3
Matière non coagulable par l'alcool...........	1 à 1,2

La première, je la nomme *lécithoonine;* la seconde, *lécithozymase.*

Lécithoonine. — La matière sèche a un aspect un peu différent de l'albumine; elle n'a pas l'apparence cornée de celle-ci : elle est blanche. Même encore humide elle ne se dissout ni dans le carbonate de soude, ni dans le carbonate d'ammoniaque, du moins de façon à obtenir des solutions contenant une quantité notable de matière; elle est un peu plus soluble dans l'ammo-

niaque étendue. Ces faits prouvent déjà qu'il ne s'agit pas de caséine. Elle se dissout un peu mieux dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau; elle forme d'abord une sorte de gelée; la solution est complète à une douce chaleur; et l'on obtient une liqueur qui peut être filtrée.

J'ai pris son pouvoir rotatoire en solution acétique; trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140°:

$$a.\quad \alpha_j = 5^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}161,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}003,\ [\alpha]_j = 81^\circ \searrow.$$

D'autres préparations ont donné, dans les mêmes conditions :

b. En combinaison acétique, dessiccation à 120° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}44 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}316,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}005,\ [\alpha]_j = 70^\circ{,}2 \searrow.$$

b'. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}44 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}272,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}005,\ [\alpha]_j = 81^\circ{,}6 \searrow.$$

c. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}2 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}164,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}003,\ [\alpha]_j = 79^\circ{,}2 \searrow.$$

Lecithozymase. — Pour l'obtenir d'un pouvoir rotatoire constant, il est souvent nécessaire de la redissoudre et de la reprécipiter plusieurs fois par l'alcool. Il est remarquable qu'à mesure que la purification avance, la solution précipite de moins en moins faci-

lement par l'alcool, même très concentré, et finit par ne plus précipiter du tout; ceci m'a, au début, induit en erreur : je croyais que l'alcool coagulait peu à peu toute la matière albuminoïde soluble du jaune. Dans tous les cas, pour être certain de la précipiter complètement et faire apparaître le précipité lorsque la purification est très avancée, il suffit d'ajouter à la solution, après l'addition de l'alcool, quelques gouttes d'une solution concentrée d'acétate de soude. Lorsque ce moment arrive, la lécithozymase, bien lavée à l'alcool, se dissout dans l'eau, sans résidu. Il ne faut pas hésiter d'ajouter de l'alcool concentré aussi longtemps que les liqueurs éclaircies louchissent encore par cette addition.

La détermination du pouvoir rotatoire de la lécithozymase présente quelquefois un peu de difficulté, car il arrive souvent que la solution aqueuse prend une coloration rouge; dans ces cas-là, on est obligé de la passer sur un peu de noir animal.

TABLEAU DU POUVOIR ROTATOIRE DE LA LÉCITHOZYMASE.

DÉVIATION α_j.	LONGUEUR l.	VOLUME v	POIDS p DANS v.	CENDRES DANS v.	POUVOIR ROTATOIRE $\frac{v\alpha_j}{lp}$	OBSERVATIONS.
$\alpha_j = 5°,5$ ↘.	2	5cc	0gr,297	0gr,007	46°,3 ↘	
= 5,04..	2	5	0 ,279	0 ,006	45 ,2	
= 3,75..	3	5	0 ,133	0 ,002	47 ,0	
= 2,45..	2	5	0 ,133	0 ,002	46 ,0	
= 5,38..	2	5	0 ,297	0 ,003	45 ,3	
= 4,44..	2	5	0 ,22	0 ,001	50 ,4	
= 3,20..	2	5	0 ,161	//	49 ,7	
= 2,00..	2	5	0 ,108	//	46 ,3	Extraite des ovules tirés du calyce.
= 4,11..	2	5	0 ,20	0 ,002	51 ,4	Matière desséchée depuis dix ans.
= 3,55..	2	5	0 ,167	0 ,010	53 ,1	Matière ancienne.
= 3,33..	2	5	0 ,159	0 ,001	52 ,3	Matière ancienne, redissoute et reprécipitée.
= 2,10..	2	5	0 ,116	0 ,002	45 ,2	Extraite de jaunes ayant séjourné dans l'eau sucrée.

Pouvoir rotatoire moyen..... $[\alpha]_j = 48°$ ↘.

J'ai rapporté ces nombres tels que je les ai obtenus dans diverses préparations. La lécithozymase participe de cette propriété générale des albumines, qu'on ne peut pas la dessécher pour la redissoudre sans qu'une partie de la matière devienne insoluble. Il est difficile d'en faire, à cause de cela, une bonne détermination directe. Malgré cela, les écarts ne sont pas assez grands, pour qu'on ne puisse pas regarder la moyenne comme représentant le pouvoir vrai.

On remarquera que, dans l'une des opérations, la lécithozymase avait été isolée des matières obtenues des ovules extraits de l'ovaire.

Propriétés de la lécithozymase. — Les solutions de lécithozymase peuvent être évaporées et desséchées à 45-50° cent. La matière sèche est formée d'écailles d'un rouge pâle. Elle répand l'odeur de corne brûlée quand on l'incinère; dissoute dans l'acide chlorhydrique fumant, elle donne aisément la coloration violette si on chauffe un peu la solution. Sa solution précipite par le nitrate de bioxyde de mercure, et le précipité se colore en rouge si l'on chauffe.

Les solutions de lécithozymase tantôt coagulent, tantôt sont incoagulables sur la chaleur. Je n'ai pas encore saisi la cause de cette particularité; il m'a semblé seulement que c'est celle qui a été le plus souvent redissoute et reprécipitée qui manifeste le plus aisément l'incoagulabilité. Une solution contenant 5 p. o/o de matière louchit à 65°, se trouble à 70° et donne des flocons à 75° cent. pour devenir un peu plus épaisse à 80°. Si la solution contient un peu d'alcool, elle se prend en masse à 80° cent. L'une des solutions qui ne coagulait pas, contenait 3,2 p. o/o de matière; elle louchissait à 80° et formait pellicule en s'évaporant au bain de sable.

La lécithozymase coagulée est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans les solutions étendues de carbonate de soude ou d'ammoniaque; elle se dissout, sans former de gelée, dans l'ammoniaque étendue. Elle se dissout aisément dans l'acide acétique.

La dissolution aqueuse de lécithozymase contenant 3 p. o/o de matière est précipitée par l'acétate neutre de plomb, le précipité soluble dans un excès; il en est de même du sous-acétate.

L'acide nitrique y produit un précipité qui est soluble dans un excès. Elle n'est précipitée ni par l'acide acétique, ni par l'acide phosphorique ordinaire, mais l'acide métaphosphorique y produit un précipité insoluble dans un excès d'acide.

Action de la lécithozymase sur l'empois. — $0^{gr},4$ de lécithozymase en solution concentrée, dans 50 à 60^{gr} d'empois au 30e, en déterminent la fluidification à la température de 40° à 45° cent. Il se forme de la fécule soluble sans glucose.

B. *Matière insoluble du jaune d'œuf.* — Pour comprendre et s'expliquer la suite de l'histoire des granulations moléculaires du jaune de l'œuf et comment j'ai été conduit à voir les choses autrement que les chimistes et les physiologistes, il est nécessaire de décrire leur manière d'agir sur l'empois de fécule, avant et après le traitement à l'éther.

De l'action des granulations moléculaires du jaune de l'œuf sur l'empois avant et après le traitement par l'éther. — Que le jaune de l'œuf en totalité fluidifie l'empois, il n'y a à cela rien d'étonnant, puisqu'il contient la lécithozymase. Il n'en est pas de même des granulations isolées et bien lavées, puisqu'elles sont insolubles; cependant le fait est certain.

Voici comment on le démontre.

I. Un jaune d'œuf a été délayé dans *beaucoup* d'eau; laissé déposer, renouvelé l'eau et lavé pendant trois jours, sur un filtre avec de l'eau phéniquée [1]. Du produit bien égoutté on fait deux parts égales.

[1] L'acide phénique ou la créosote sont employés pour prévenir l'objection relative aux germes de l'air.

a. Une moitié est introduite dans 100gr d'empois au 30e et phéniqué. Douze heures après, température du climat de Montpellier au mois de mai, pas de fluidification appréciable. Mais, après 36 heures, l'empois est liquide, laiteux, acide au papier de tournesol; pas de glucose. Au microscope les granulations moléculaires apparaissent intactes; pas de bactéries. Vingt-quatre heures plus tard, encore pas de glucose.

b. L'autre moitié est introduite dans 100 centimètres cubes d'eau sucrée au dixième, phéniquée. Quarante-huit heures après, à la même température que l'empois, pas une trace de glucose; les granulations moléculaires sont intactes.

II. Une certaine quantité de jaune d'œuf est traitée de la même manière. Après lavage complet, une partie des granulations insolubles sont épuisées par l'éther, etc., et ensuite encore bien lavées à l'eau.

a. 6 grammes des granulations simplement lavées sont mis dans 30gr d'empois au 30e, à l'étuve, à 35-40°. Seize heures après, la fluidification était complète, etc.

b. 4 grammes des granulations épuisées par l'éther, etc., encore humides et imprégnées d'eau créosotée, sont mis dans 30gr d'empois créosoté, de la même masse que pour *a.* Seize heures après, à la même température, la fluidification était achevée; le mélange n'était pas laiteux, les granulations étaient tombées au fond de la fiole, et la solution surnageante était presque limpide. Il n'y a que de la fécule soluble, bleuissant en bleu pur par l'iode.

III. Cette propriété fluidifiante des granulations moléculaires du jaune de l'œuf, avant et après le lavage à l'éther, est certes fort remarquable. Elle n'appartient pas seulement à celles du jaune de de l'œuf de poule; les granulations du jaune de l'œuf d'oie, épuisées de corps gras, etc. par l'éther et l'éther alcoolisé et ensuite de tout

produit soluble par l'eau, agissent bien plus vivement sur l'empois. 2^{gr} encore humides, mis dans 60^{cc} d'empois au 30e, à 40-45° cent., l'avaient fluidifié dans l'espace de six heures; il s'était formé de la fécule soluble et même de la dextrine.

Comment un corps solide, insoluble dans l'eau, peut-il agir sur l'empois pour le fluidifier? Ce fait est d'autant plus remarquable que, d'après les expériences de Payen, on peut regarder l'empois comme de la fécule simplement gonflée, mais en réalité insoluble. De façon qu'il est arrivé, dans ces expériences, que deux corps insolubles ont agi l'un sur l'autre, l'un restant insoluble, l'autre se transformant en produits solubles. Cela constituait une exception très remarquable aux lois générales de l'action chimique.

Voici la théorie que je me propose de vérifier dans ce qui va suivre.

Avant tout traitement, les granulations moléculaires du jaune apparaissent sous la forme sphérique. Cette forme est conservée après le lavage à l'eau et après le traitement par l'éther.

On peut se figurer le contenu de la sphère qui forme le jaune ou vitellus, abstraction faite de la structure qu'y voient les embryologistes, c'est-à-dire après la rupture de l'enveloppe et le mélange du contenu, comme une agglomération de deux sortes d'éléments histologiques : les sphérules vitellines de diverses dimensions et apparence (ayant un noyau ou n'en ayant point, à structure finement granuleuse ou sensiblement homogène), et les granulations moléculaires innombrables, le tout immergé dans un plasma ou sérum aqueux très concentré, qui contient en solution la lécithoonine, la lécithozymase, des matières extractives, de la glucose, des sels, c'est-à-dire quelque chose de comparable au sang. Lorsque l'on délaye le jaune dans l'eau, il arrive souvent que les sphérules vitellines se rompent, et l'on ne voit plus au microscope que les granulations moléculaires et les débris de membranes des cellules. Il peut cependant arriver que le jaune ne contienne presque pas de sphérules, ou que celles-ci persistent après le traitement par l'eau.

Quoi qu'il en soit de ces circonstances, qui tiennent probablement aux phases diverses de la maturation du jaune, il est digne d'attention qu'il ne se sépare pas de corps gras venant surnager sur l'eau pendant le traitement par ce liquide. Si l'on a employé une quantité d'eau suffisante, on n'obtient qu'un dépôt jaune et une solution aqueuse incolore. Les choses se passent comme si chaque granulation moléculaire était entourée d'une atmosphère formée d'un alliage de corps gras, de lécithine et de matière colorante. En d'autres termes, une granulation moléculaire peut être conçue comme une petite masse albuminoïde entourée de l'alliage qui lui forme comme une atmosphère; le tout, insoluble dans l'eau, se précipite et se sépare des matériaux dissous du plasma au sein duquel il était plongé. L'éther dissout l'atmosphère qui entoure la granulation, et celle-ci apparaît isolée. Pour expliquer comment la granulation, avant ou après le lavage à l'éther, quoique insoluble, est pourtant capable de fluidifier l'empois, j'ai supposé que la granulation moléculaire n'est pas quelque chose d'amorphe, sans structure, mais d'organisé, ayant un contenu dans un contenant distinct. J'ai supposé, en outre, que le contenu était quelque chose de soluble qui ne peut pas se dissoudre dans l'eau, grâce à la propriété protectrice de l'enveloppe[1]; mais qu'au contact de l'empois, les propriétés osmotiques de cette enveloppe se modifiaient, et que le contenu, s'échappant au dehors, allait, en vertu de sa fonction zymasique, attaquer, transformer, fluidifier la fécule insoluble de l'empois. Avec cette théorie tout s'explique; mais il fallait montrer cette zymase et, pour cela, trouver le moyen de modifier la propriété osmotique de l'enveloppe autrement que par la fécule.

Je passe sous silence les tentatives que j'ai faites pour obtenir cette matière soluble, cette zymase, isolée, me bornant à décrire celle qui m'a réussi.

[1] C'est ainsi, comme je l'ai montré ailleurs, que la levure est insoluble dans l'eau, parce que son enveloppe, étant insoluble, protège le contenu contre l'action dissolvante de l'eau.

Des produits solubles de ces granulations moléculaires. Action du carbonate de soude très étendu sur les granulations moléculaires du jaune d'œuf. — Les granulations moléculaires, après le traitement par l'éther, par l'éther alcoolisé et encore par l'eau, sont délayées dans une solution aqueuse de carbonate de soude contenant de 2^{gr} à $2^{gr},5$ de ce sel par litre d'eau distillée. Pour obtenir un bon résultat, il faut opérer sur les granulations d'au moins dix-huit jaunes. On les délaye dans environ 500^{cc} de la solution sodique, et on laisse infuser pendant quelques heures. On jette sur un filtre et on lave avec de l'eau distillée, pour recueillir 800^{cc} de liquide. La matière détachée du filtre est encore une fois délayée dans 400^{cc} de la solution sodique; la masse est de nouveau jetée sur un filtre, en opérant de la même manière. Après trois traitements pareils, l'opération est à peu près terminée. Si l'on veut étudier ce qui reste insoluble dans le carbonate de soude, il faut laver, à l'eau alcaline, beaucoup plus longtemps.

Les solutions alcalines sont, l'une après l'autre, saturées par l'acide acétique et légèrement acidulées; il se produit ainsi un précipité floconneux, que l'on recueille sur un filtre; ce précipité est presque aussi abondant dans le liquide du second traitement. Les liquides séparés du précipité sont additionnés d'un grand excès d'alcool à 94° cent.; il en faut au moins 3 à 4 volumes; un nouveau précipité se produit ainsi, plus abondant que le premier.

Avant de continuer, disons que les granulations moléculaires préalablement desséchées, traitées de la même manière, fournissent les mêmes produits.

On essayera plus loin de donner la théorie de l'action du carbonate de soude.

On obtient donc ainsi deux substances : l'une précipitable par l'acide acétique, et insoluble; l'autre précipitable ensuite par l'alcool et qu'on trouve en grande partie soluble dans l'eau.

Le premier précipité contient la *lécimicroonine*.

Le second précipité contient la *lécimicrozymase*.

Lécimicroonine. — Le produit que l'acide acétique a précipité et ce qui reste insoluble dans la purification de la lécimicrozymase, réuni, bien lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther et encore à l'eau, humide, se dissout assez facilement dans le carbonate de soude. La solution sodique n'est pas précipitée par l'alcool, mais si l'on ajoute de l'acide acétique, le précipité apparaît aussitôt. Cela fait penser à la caséine, mais la matière n'a pas même l'apparence de cette substance.

La solution dans le carbonate de soude, quoique bien limpide, absorbe tellement de lumière, même dans un tube de 200^{mm}, qu'on peut bien constater la déviation à gauche, mais sans pouvoir la mesurer.

La lécimicroonine se dissout dans l'acide acétique, très facilement à une douce chaleur; la solution filtre aisément.

a. Pouvoir rotatoire de la combinaison acétique, dessiccation à 110°:

$$\alpha_j = 3^\circ,37 \nwarrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},142, \text{ cendres } 0^{gr},010,$$
$$[\alpha]_j = 59^\circ,3 \nwarrow.$$

b. Pouvoir rotatoire après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140°:

$$\alpha_j = 3^\circ,37 \nwarrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},117, \text{ cendres } 0^{gr},01,$$
$$[\alpha]_j = 72^\circ \nwarrow.$$

Autre opération, sur un autre produit :

$$\alpha_j = 1^\circ,8 \nwarrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},06, \text{ cendres } 0^{gr},003, \; [\alpha]_j = 75^\circ \nwarrow.$$

La quantité de lécimicroonine est toujours minime. Elle répand l'odeur de corne brûlée pendant l'incinération.

Lécimicrozymase. — Le produit qui a été précipité par l'alcool

est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool à 80° cent., essoré et repris par l'eau; il y est presque totalement soluble. Ce qui ne se dissout pas est ajouté au précipité formé par l'acide acétique. La nouvelle solution est reprécipitée par l'alcool, et si le produit n'est pas soluble sans résidu, on répète la précipitation par l'alcool [1]. Le pouvoir rotatoire est assez difficile à déterminer; les solutions aqueuses, quoique limpides et incolores, absorbent beaucoup de lumière. En outre les cendres sont abondantes, fusibles et non alcalines. Je n'ai pas pu en débarrasser la lécimicrozymase. Voici les déterminations que j'ai faites :

POUVOIR ROTATOIRE DE LA LÉCIMICROZYMASE.

DÉVIATION $-\alpha_j$.	LONGUEUR l.	VOLUME v	POIDS p DANS v.	CENDRES DANS v.	POUVOIR ROTATOIRE $[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp}$	OBSERVATIONS.
$\alpha_j = 2°,71$ ↖	2	5	0gr,082	0gr,03	82°,6 ↖	Produit de première précipitation, complètement soluble.
= 3 ,60..	2	4	0 ,094	0 ,03	76 ,6	Retiré de granulations desséchées.
= 2 ,5...	2	5	0 ,081	0 ,03	77 ,1	Retiré de granulations desséchées plus anciennes.
= 2 ,44..	2	5	0 ,08	0 ,02	76 ,2	
= 3 ,00..	2	5	0 ,093	0 ,028	80 ,6	
= 4 ,11..	2	5	0 ,13	0 ,03	79 ,0	Produit porté à l'ébullition et séparé d'un peu de matière devenue insoluble.
= 2 ,81..	2	5	0 ,083	0 ,021	84 ,6	
= 2 ,58..	2	5	0 ,077	0 ,013	83 ,7	
= 5 ,28..	2	5	0 ,158	0 ,027	83 5	
= 1 ,80..	2	5	0 ,052	0 ,007	86 ,5	

Pouvoir moyen..... $[\alpha]_j = 81°,4$ ↖.

Propriétés de la lécimicrozymase. — La matière en se desséchant

[1] Les eaux mères alcooliques de tous ces traitements contiennent un peu de matière organique, les matières extractives.

prend l'apparence de l'albumine. Elle répand en brûlant l'odeur de corne brûlée.

Sa solution n'est pas coagulée par la chaleur et la matière chauffée conserve le même pouvoir rotatoire. Elle est précipitée par l'acide nitrique, soluble dans un excès; la solution jaunit ensuite. Elle est précipitée par l'acétate neutre et par le sous-acétate de plomb; les précipités sont insolubles dans un excès de réactif. L'acide métaphosphorique y produit un précipité soluble dans un excès d'acide; l'acide acétique ne la précipite pas; l'acide métaphosphorique produit également un précipité dans la solution déjà additionnée d'acide acétique, naturellement soluble dans un excès d'acide métaphosphorique.

Une solution de lécimicrozymase, contenant $0^{gr},15$ de matière, ajoutée à 40^{gr} d'empois au 30e, en détermine la fluidification dans l'espace de vingt-quatre heures à 40-45° cent.; il ne se forme que de la fécule soluble; après plusieurs jours, il n'y avait pas une trace de glucose.

La lécimicrozymase de microzymas anciens est aussi active que celle des granulations récentes et non desséchées.

La lécimicrozymase bouillie ne fluidifie pas l'empois.

Remarque. — La quantité de lécimicroonine et de lécimicrozymase réunies que le carbonate de soude sépare des granulations moléculaires du jaune d'œuf de poule s'élève rarement à plus de 1,5 à 2 p. 0/0.

Examinons maintenant ce qui reste des granulations moléculaires après le traitement par le carbonate de soude. Pour abréger, nommons-le *lécihistoonine.*

Lécihistoonine. — C'est la partie des granulations moléculaires du jaune d'œuf de poule que le carbonate de soude n'attaque pas. Lorsque les liqueurs alcalines, non seulement ne précipitent plus par l'acide acétique, mais aussi après l'addition d'une grande quantité d'alcool, on achève de les laver à grande eau, puis à

l'eau acidulée d'acide acétique et enfin encore à grande eau. Pendant le traitement alcalin, la matière se gonfle beaucoup, mais les granulations, plus volumineuses, ont conservé leur forme. La matière desséchée, en masse, prend l'aspect corné, un peu gris-jaunâtre. S'agit-il là d'un nouveau principe immédiat? C'est ce qu'il faut examiner, car il ne peut pas être question de caséine, et encore moins de globuline. On conçoit que j'aie attaché d'autant plus d'importance à cette recherche qu'elle m'apparaissait comme le nœud de la question que je voulais trancher.

Notons d'abord que *la matière est insoluble dans le carbonate de soude, tandis que la caséine s'y dissout aisément.*

Action de l'acide acétique sur la lécihistoonine. — L'acide acétique n'a pas l'air de la dissoudre non plus. Mais si on la traite, pendant qu'elle est encore humide, par l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, en grande quantité relative, la matière se gonfle et, si l'on jette sur un filtre, on obtient, après plusieurs jours, assez de liquide pour pouvoir l'observer. La plus grande partie de la matière gonflée reste sur le filtre avec l'apparence d'une gelée. La solution acétique a fourni le résultat suivant :

a. Combinaison acétique, desséchée à 100° :

$$\alpha_j = 1^{\circ},09 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},062, \text{ cendres } 0^{gr},007, \ [\alpha]_j = 43^{\circ},9 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique ; dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1^{\circ},09 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},049, \ [\alpha]_j = 55^{\circ},6 \searrow.$$

Retenons ce résultat pour le comparer à celui qui sera obtenu avec l'acide chlorhydrique et avec les suivants. Dans tous les cas, ce n'est pas le pouvoir rotatoire de la caséine.

La partie que l'acide acétique ne dissout pas, étant délayée dans l'eau, s'en sépare à l'état extrêmement gonflé, et très blanche.

Action de la potasse caustique sur la lécihistoonine. — La potasse attaque aussi très difficilement la lécihistoonine.

I. La lécihistoonine encore humide est traitée par une solution de potasse au 1/50, en hiver, sans chauffer. Tout ne se dissout pas; le 1/8 environ de la matière employée est resté indissous, sur le filtre, sous la forme d'une gelée. La solution alcaline n'était absolument pas ammoniacale; la potasse ne paraît avoir agi que comme dissolvant. La solution a été précipitée par l'acide acétique, en très léger excès. Le précipité est très blanc; bien lavé, il se trouva être soluble dans l'acide acétique à l'aide d'une douce chaleur. Trouvé :

a. Combinaison acétique; séché à 100° :

$$\alpha_j = 2^\circ,25 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},234,\ \text{cendres } 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 48^\circ \searrow.$$

b. Destruction de la combinaison acétique; séché à 140° :

$$\alpha_j = 2^\circ,25 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},19,\ \text{cendres } 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 59^\circ,2 \searrow.$$

II. Une autre opération, en employant une solution plus concentrée de potasse, a été faite. Presque toute la lécihistoonine a été dissoute. La solution filtrée a été, comme ci-dessus, précipitée par l'acide acétique, etc. La matière précipitée, bien lavée, se dissout aisément dans l'acide acétique, à chaud. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$1^\circ\ \alpha_j = 3^\circ,09 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},13,\ \text{cendres } 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 59^\circ,4 \searrow;$$

$$2^{\circ}\ \alpha_j = 2^{\circ},23 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},212,\ \text{cendres}\ 0^{gr},004,\ [\alpha]_j = 52^{\circ},6 \searrow.$$

Dans les deux observations avec potasse plus concentrée, il ne s'était pas dégagé d'ammoniaque. On pourrait donc conclure qu'il s'agit ici de lécihistoonine dissoute; et comme le pouvoir rotatoire est le même que pour la solution acétique directe, on pourrait croire que tel est le pouvoir propre de la lécihistoonine. Il faut suspendre tout jugement, car les matières séparées des solutions potassiques par l'acide acétique ne représentent peut-être pas la totalité de la lécihistoonine employée!

III. La matière a été traitée par la solution de potasse de même concentration, à la température de 50 à 60° cent., jusqu'au moment où le dégagement d'ammoniaque a pu être constaté. La solution refroidie a été précipitée par l'acide acétique, comme à l'ordinaire. J'insiste sur le fait que la précipitation s'est accomplie *sans qu'il ait été possible de constater un dégagement d'hydrogène sulfuré.* Le précipité, bien lavé, etc., a été observé en solution acétique. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique, etc.

$$\alpha_j = 3^{\circ},04 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},146,\ \text{cendres}\ 0^{gr},004,\ [\alpha]_j = 52^{\circ},7 \searrow.$$

La matière qui a donné ce pouvoir rotatoire n'est pas soluble dans le carbonate de soude, pas plus que celle des opérations I et II; ce qui la distingue encore de la caséine et des produits de l'action de la potasse sur plusieurs albumines ou matières albuminoïdes.

Tous ces résultats peuvent suffire pour prouver que la lécihistoonine n'est pas la caséine, ni aucune des matières étudiées jusqu'ici, et, comme nous le verrons, aucune des matières albuminoïdes du cristallin, etc. Mais ils ne disent pas s'il s'agit d'un principe immédiat incomplexe.

Action de l'acide chlorhydrique très étendu sur la lécihistoonine. — La lécihistoonine, encore humide, a été délayée dans une grande quantité d'acide chlorhydrique à 2/1000 (4 à 5 litres pour 60gr de granulations supposées sèches). Elle s'y gonfle énormément, et à 30° cent. il semble à la longue se former une solution. Le mélange est trouble, mais rien ne se dépose : il a un aspect mucilagineux. Essayé de filtrer. Il faut plus de quinze jours pour obtenir deux litres de liquide filtré. Le filtre s'empâte d'une matière qui a l'aspect d'un mucilage épais, gélatineux et qui se résout, au microscope, en granulations gonflées. Il m'a paru évident que l'on obtient par l'acide chlorhydrique une solution et un produit insoluble.

a. La solution chlorhydrique est exactement saturée par l'ammoniaque; il se produit ainsi un précipité volumineux, qui est recueilli sur un filtre et bien lavé à l'eau. La matière encore humide se dissout dans l'acide acétique à l'aide d'une douce chaleur. La solution acétique, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140°, a donné, dans deux opérations :

$$1^\circ \ \alpha_j = 2^\circ{,}55 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}19, \text{ cendres } 0^{gr}{,}003, \ [\alpha]_j = 67^\circ{,}1 \searrow;$$

$$2^\circ \ \alpha_j = 3^\circ{,}33 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}257, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \ [\alpha]_j = 64^\circ{,}78 \searrow.$$

La substance qui possède ce pouvoir rotatoire, étant desséchée, brûle en répandant l'odeur de corne brûlée et se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique fumant, en donnant la coloration violette. Sa solution acétique précipite par l'acide nitrique, soluble dans un excès, et la solution se colore en jaune; la même solutiou acétique précipite également par l'acide métaphosphorique.

b. Le produit insoluble dans l'acide chlorhydrique. — La matière que les filtres retiennent ne se dissout pas dans une nouvelle quan-

tité d'acide chlorhydrique au même titre de 2/1000. Elle représente environ les 4/5 de la matière totale. Tout ce que je connais de ses propriétés c'est qu'elle est albuminoïde.

La lécihistoonine ne serait donc pas un principe immédiat, à moins que les deux matières fournies par l'action de l'acide chlorhydrique ne soient le fruit d'un dédoublement. Cette matière intéressante mérite d'être étudiée de plus près.

Nous y reviendrons plus loin pour y insister plus amplement ensuite. Auparavant, revenons sur nos pas.

Les granulations moléculaires du jaune d'œuf fluidifient l'empois de fécule; le carbonate de soude en sépare une zymase qui possède la même propriété. Il est nécessaire d'examiner maintenant en quoi le traitement par la solution étendue de carbonate de soude a modifié leur manière d'être à l'égard de l'empois. Pour mieux faire ressortir la différence, on a opéré par comparaison sur une même masse de granulations, avant et après le traitement bien complet par le carbonate de soude.

Action des granulations moléculaires du jaune d'œuf sur l'empois, après leur traitement par le carbonate de soude. — On a fait deux parts d'une même masse de granulations bien épuisées par l'éther; l'une a été traitée par le carbonate de soude, etc.

a. 3^{gr} de granulations encore humides sont mis dans 50^{gr} d'empois au 30e. Douze heures après, à 40-50° cent., la fluidification était commencée, etc.

b. 3 à 4^{gr}, après l'épuisement au carbonate, etc., encore humides, sont pareillement mis dans 50^{gr} d'empois au 30e. Après douze heures à 40-50°, pas trace de fluidification. Quatre à cinq jours après, encore pas trace de fluidification.

Il est nécessaire de dire que les lavages avaient été faits à l'eau créosotée et que l'empois était créosoté dans les deux cas.

Explication. — Ainsi, après l'action du carbonate de soude,

bien que les granulations moléculaires eussent conservé leur forme et bien peu perdu de leur substance, elles n'agissent plus sur l'empois. D'autre part la granulation moléculaire est insoluble. Je répète la question posée plus haut : Comment un corps insoluble peut-il attaquer pour le dissoudre un autre corps insoluble, comme la fécule dans l'empois? Je réponds que la granulation moléculaire est organisée; le contenant est une membrane qui s'oppose à la sortie du contenu; mais si on excite cette membrane d'une certaine façon en la mettant en contact avec un milieu donné, le contenu peut s'en échapper par osmose; c'est ce qui arrive quand on la met en présence de l'empois; la zymase soluble qu'elle contient s'en va transformer et dissoudre la fécule. Le carbonate de soude détermine la même sortie osmotique, et le contenant, privé de son contenu, c'est-à-dire de sa zymase, ne peut plus opérer la fluidification.

Ce qui se passe ici est du même ordre que ce qui se produit avec la levure de bière; celle-ci, lavée à l'eau, ne lui cède presque rien; bien essorée, après ce lavage, sur porcelaine dégourdie, elle devient blanche, et sèche au point de se pulvériser sous la pression des doigts; or, dans cet état, si on la broie avec son volume de sucre de canne, le tout se liquéfie à l'instant, le sucre se dissout dans le liquide que les globules de levure laissent échapper, et le sucre se trouve interverti par la zymase qui a passé avec l'eau à travers la membrane enveloppante. Or des sels divers sont susceptibles de déterminer cette même sortie, comme le carbonate de soude pour les granulations moléculaires.

Il convient de répéter ici ce que j'ai dit dans la Note de 1873, car ce qui précède en constitue la démonstration :

« Le jaune d'œuf de poule contient, naturellement, un produit insoluble, de nature albuminoïde, que je considère comme organisé; il constitue la plus grande partie de la vitelline que M. Dumas a analysée [1] »

[1] *Comptes rendus*, t. LXVII, p. 1525.

En terminant ce chapitre, j'ai l'occasion de revenir sur les assertions des auteurs qui, tour à tour, ont vu, dans la vitelline de MM. Dumas et Cahours, un mélange d'albumine, de caseïn-alkali et de caséine sans alcali; d'albumine simplement, puisque, selon M. Lieberkühn, l'albumine et la caséine sont la même chose; de globuline du cristallin coagulée et non coagulée (Ad. Würtz), etc. L'analyse élémentaire, à elle seule, aurait pu éclairer les chimistes et les empêcher de faire ces confusions.

Voici les résultats obtenus sur des produits considérés comme étant de la vitelline :

	Dumas et Cahours [1].		Gobley [2].	Baumhauer [3].
	—		—	—
Carbone	51,89	51,31	52,3	52,72
Hydrogène	7,07	7,37	7,3	7,09
Azote	15,02	15,03	15,1	15,47
Soufre	—	—	1,2	0,40

Ch. Gerhardt, au traité de qui j'emprunte les analyses de Gobley et de M. Baumhauer, s'exprime comme ceci au sujet de ces analyses : « On remarque que les nombres précédents sont fort rapprochés de ceux qu'a donnés l'albumine, et il me paraît fort probable que la vitelline est le même corps, mélangé de quelque impureté. » Au sujet du dosage du soufre par M. Baumhauer, il dit encore : « Le dosage du soufre de ce chimiste me semble beaucoup trop faible. »

Les analyses de MM. Dumas et Cahours ont été faites sur le jaune d'œuf cuit, épuisé de corps gras et de lécithine par un traitement soigné à l'éther, par conséquent sur une matière contenant la totalité de la matière albuminoïde du jaune d'œuf. Ce renseignement est précieux. Je n'ai pas, au moment où j'écris ceci, à la campagne, sous les yeux le mémoire de Gobley, ni celui de M. Baumhauer. Mais il résulte du traité de Gerhardt que ces auteurs ont cru qu'il y avait une vitelline soluble. « Pour avoir la

(1) *Ann. Ch. Ph.*, 3e série, t. VI, p. 423.
(2) Ch. Gerhardt, *Chimie organique*, t. IV, p. 453.
(3) *Ibidem.*

même substance en dissolution, dit-il, il suffit de délayer le jaune dans beaucoup d'eau et d'attendre que la liqueur soit éclaircie. La liqueur surnageante se coagule entre 73 et 76°, et se comporte d'ailleurs avec les acides comme une solution d'albumine. » Or en parlant de l'analyse de Gobley, il ajoute : « Au reste, l'unique caractère qui la distingue de l'albumine serait, suivant M. Gobley, de ne pas être précipitée par les sels de cuivre et de plomb..... » et Gerhardt se demande si « l'absence de précipitation par les sels de plomb et de cuivre est réellement particulière à la vitelline. » Gobley aurait donc analysé le mélange coagulé de lécithoonine et de lécithozymase. Je n'ai pas de renseignements sur la matière que M. Baumhauer a analysée. Mais l'abondance du carbone me porte à croire qu'il a analysé la même matière que Gobley.

J'ai analysé les granulations moléculaires avant le traitement par le carbonate de soude et après. J'ai fait également l'analyse de la lécithozymase. Je donne ces analyses à titre de renseignement, me proposant d'y revenir, car il s'agit d'un des plus intéressants problèmes, chimique et physiologique.

Composition des granulations moléculaires du jaune d'œuf de poule. — A. Granulations moléculaires avant le traitement par le carbonate sodique. La dessiccation a été faite dans le vide à 140°, jusqu'à poids constant. Le comburant a été l'oxyde de cuivre seul, mais la combustion a été achevée dans un courant d'oxygène.

I. $0^{gr},38$ de matière laissent $0^{gr},017$ de cendres, soit 4,473 p. 0/0.

II. $0^{gr},584$ de la même matière ou $0^{gr},558$, cendres déduites, donnent $0^{gr},36$ d'eau et $1^{gr},069$ d'acide carbonique.

III. $4^{gr},535$ de matière laissent $0^{gr},13$ de cendres, soit 2,867 p. 0/0.

IV. $0^{gr},314$ de la même matière ou $0^{gr},3049$ après correction donnent $0^{gr},218$ d'eau et $0^{gr},589$ d'acide carbonique.

V. $0^{gr},258$ de la même matière ou $0^{gr},2506$, cendres déduites, donnent 35^{cc} d'azote à $22°$ et à $0^{m},756$, le gaz humide.

B. Granulations moléculaires après le traitement au carbonate de soude.

I. $1^{gr},682$ de matière laissent $0^{gr},062$ de cendres, soit 3,686 p. 0/0.

II. $0^{gr},768$ de la même matière ou $0^{gr},7397$, cendres déduites, donnent $0^{gr},478$ d'eau et $1^{gr},411$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},432$ de la même matière ou $0^{gr},4161$ corrigés donnent 58^{cc} d'azote à $19°$ et à $0^{m},759$, le gaz humide.

Dosage du soufre dans les granulations moléculaires avant traitement au carbonate de soude. — L'oxydation de la matière a été faite par l'hypermanganate de potasse.

I. $1^{gr},865$ de matière ou $1^{gr},8115$, cendres déduites (c'est la matière de l'analyse A, III), ont été oxydés par 10^{gr} d'hypermanganate. Pas trouvé d'acide sulfurique. Les détails circonstanciés sont donnés à l'expérience suivante.

II. $4^{gr},03$ de la même matière sont oxydés par l'hypermanganate de potasse, celui-ci étant en excès, c'est-à-dire le mélange étant encore rouge (dans 300^{cc} de liqueur); ajouté de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour dissoudre le bioxyde de manganèse qui était précipité. La dissolution, étant parfaite, a été traitée par le chlorure de baryum; pas de précipité. Supposant que la quantité de sulfate de baryte pourrait bien répondre à la limite de solubilité de ce sel, la liqueur a été mise à évaporer presque jusqu'à siccité, de façon à expulser à peu près tout l'acide. Le résidu étant repris par l'eau, un précipité blanc volumineux a été recueilli sur le filtre, lavé, séché et calciné. Il y en avait $0^{gr},136$. C'était de la silice. La matière a été fondue avec le carbo-

nate de soude et par les moyens connus; j'ai obtenu définitivement $0^{gr},132$ de silice très pure. Il n'y a donc pas d'acide sulfurique dosable dans les produits de l'oxydation de 4^{gr} de ces granulations moléculaires.

Et ceci est d'accord avec l'observation, faite plus haut, que la lécihistoonine se dissout dans la potasse à chaud, sans produire de sulfure.

De ces résultats on déduit, en centièmes :

A. Avant le traitement au carbonate de soude :

	II.	IV.	V.
Carbone	52,25	52,67	—
Hydrogène	7,17	—	—
Azote	—	—	15,71
Soufre	—	—	0,00

B. Après le traitement au carbonate de soude :

Carbone	52,02
Hydrogène	7,18
Azote	15,94
Soufre	0,00

J'ajoute à ces dosages ceux que j'ai faits sur les granulations moléculaires, préparées de la même manière, qui avaient été extraites des ovules pris sur l'ovaire d'une poule et encore contenus dans la vésicule de Graaf ou calyce.

I. $0^{gr},58$ de matière laissent $0^{gr},007$ de cendres, soit 1,207 p. 0/0.

II. $0^{gr},7285$ de matière, ou $0^{gr},7197$ corrigés des cendres, donnent $0^{gr},477$ d'eau et $1^{gr},336$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},5315$ de la même matière ou $0^{gr},525$, cendres déduites, donnent $0^{gr},339$ d'eau et $0^{gr},971$ d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},533$ de matière ou $0^{gr},5266$, cendres déduites, donnent $70^{cc},5$ d'azote à 16° et à $0^{m},766$, le gaz humide.

De ces résultats on déduit, en centièmes :

	II.	III.	IV.
Carbone	50,63	50,44	—
Hydrogène	7,36	7,17	—
Azote	—	—	15,67

Si cette analyse est vérifiée, il faudra conclure que les matériaux des granulations moléculaires des ovules sont quelque peu différents ou dans d'autres rapports que ceux des granulations moléculaires de l'œuf arrivé à maturité.

ANALYSE DE LA LÉCITHOZYMASE.

La matière a été desséchée à 140°.

I. $0^{gr},4405$ de matière produisent $0^{gr},009$ de cendres, soit 2,043 p. 0/0.

II. $0^{gr},3115$ de la même matière ou $0^{gr},305$, cendres déduites, donnent $0^{gr},193$ d'eau et $0^{gr},593$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},377$ de la même matière, ou $0^{gr},3693$ corrigés des cendres, donnent 50^{cc} d'azote à 16° et à $0^{m},758$, le gaz humide.

Ces résultats calculés donnent, en centièmes :

Carbone	51,12
Hydrogène	7,20
Azote	15,67

Je crois que ces résultats sont suffisants pour soutenir que les granulations moléculaires, avant le traitement par le carbonate de soude ou après, ne sont pas la caséine, car je suis bien sûr de n'avoir pas fait une erreur de 1 p. 0/0 sur le carbone; quant au dosage de l'azote, j'ai opéré sur une quantité assez grande de ma-

tière et mesuré un assez grand volume de gaz, pour ne pouvoir pas douter de mes nombres. D'ailleurs ces granulations ne contiennent pas de soufre.

L'analyse de la lécithozymase donne moins de carbone et autant d'azote que les granulations moléculaires. Les granulations moléculaire des ovules dans le calyce contiennent près de 3 p. o/o. de carbone de moins que les granulations à maturité des œufs. Bref, en admettant que la lécithoonine soit dans le même cas que la lécithozymase, c'est-à-dire contienne autant de carbone et un peu moins d'azote, on verra que, dans l'ensemble comme dans le détail, les matériaux du jaune d'œuf ne peuvent pas être confondus avec l'albumine, la caséine, la globuline, conclusion à laquelle conduisait d'ailleurs l'analyse de MM. Dumas et Cahours, avant tout examen ultérieur.

Pour ce qui est du soufre, comme les granulations moléculaires, la partie la plus abondante, en contiennent si peu qu'il n'est pas dosable dans 4^{gr} de matière, il est fort probable que le dosage de Gobley est la conséquence de quelque cause d'erreur, aussi bien que celui de M. Baumhauer, à moins que la lécithoonine et la lécithozymase ne soient très sulfurées, ce que quelques essais m'ont paru rendre improbable.

En résumé, la vitelline ne peut en aucune façon être rapprochée de la caséine ou de l'albumine, ni celle que MM. Dumas et Cahours ont analysée, ni les corps dans lesquels l'analyse immédiate la réduit. En outre, il n'y a pas, ainsi que plusieurs chimistes l'ont admis, une vitelline soluble et une vitelline coagulée ou insoluble. La vitelline n'est pas non plus la globuline du cristallin, puisque ce que l'on a analysé sous ce nom contient plus de 54 p. o/o de carbone et plus de 16 p. o/o d'azote [1]. La supposition de M. Würtz n'est donc pas plus admissible que celle de Lehmann. D'ailleurs la prétendue globuline du cristallin, que Lie-

[1] Voir Ch. Gerhardt, *Chimie organique*, t. IV, p. 452.

berkühn et M. Vindschgau ont identifiée avec l'albumine, est un mélange formé d'une albumine et d'une zymase. Et les résultats de l'analyse élémentaire sont d'accord avec ceux de l'analyse immédiate pour faire admettre que la vitelline de MM. Dumas et Cahours a bien la composition élémentaire que ces illustres chimistes lui ont trouvée. Au lieu d'être un mélange de caséine et d'albumine, ou un principe unique qui serait la globuline, la vitelline coagulée de MM. Dumas et Cahours est constituée par un mélange sensiblement, je dirais volontiers, puysiologiquement homogène de :

Granulations moléculaires;

Lécithoonine;

Lécithozymase.

Les granulations moléculaires, en tant qu'organisées, sont elles-mêmes réductibles en :

Lécimicroonine;

Lécimicrozymase;

Lécihistoonine;

La lécihistoonine paraissant elle-même non homogène.

CHAPITRE QUATRIÈME.

LA LÉGUMINE.

La légumine a été identifiée avec la caséine; et comme celle-ci a été identifiée avec l'albumine, il en résulte qu'elle est elle-même identique à l'albumine. Or les expériences qui vont être exposées tendent à prouver que, non seulement elle n'est pas la caséine, laquelle, évidemment, d'après ce qui précède, n'est pas l'albumine, mais, ainsi que MM. Dumas et Cahours l'ont pressenti, elle ne paraît pas même être un principe immédiat homogène.

J'ai préparé la légumine de pois, de noisette, de moutarde blanche, de pois chiches, et l'amandine, en suivant les indications des auteurs, notamment de MM. Dumas et Cahours et de Liebig [1]. Si je donne spécialement la manière de procéder de ce dernier auteur, c'est que M. Liebig a adopté et a fait sienne l'opinion de Proust et de Vogel, pour qui la légumine est identique avec la caséine du lait des animaux. En effet, après avoir consacré trois pages (193, 194, 195) de son mémoire à démontrer par des expériences cette identité, M. Liebig conclut comme ceci : « En un mot, il n'existe entre ces deux corps aucune différence dans la composition et dans leur manière de se comporter, » et il s'écrie : « Il est, en vérité, incompréhensible que l'identité de ces deux substances ait échappé aux yeux des chimistes. » Braconnot, dont M. Liebig invoque le témoignage, avait été plus prudent; après avoir étudié le caséum, il dit seulement : La légumine « maintenant me paraît très semblable au fromage ». *Semblable* ne veut pas dire

[1] Liebig, *Annales de chimie et de physique* (3), t. IV, p. 193-197. — Dumas et Cahours, *ibid.* (3), t. VI, p. 423.

identique. D'ailleurs, on le sait, Braconnot ne faisait pas d'analyse élémentaire.

Le mémoire de Liebig est très instructif : c'est bien l'œuvre d'un chimiste de l'école qualitative! Il est si affirmatif que, parlant de l'extraction de la légumine d'amandes, il l'appelle *caséum :* « Lorsque des amandes, d'où l'on a extrait l'huile grasse par la pression et un traitement par l'éther, sont étendues d'eau froide, et que l'on décompose la dissolution obtenue par l'acide acétique, le *caséum* s'en sépare, » dit-il. Au mot *caséum,* il y a un renvoi et en note : « *Ce corps n'est pas du caséum!* » Cette note est de la Rédaction des *Annales.*

Tout au contraire, MM. Dumas et Cahours (p. 427), à propos de la légumine d'amandes, s'expriment comme ceci : « Dans ces derniers temps, M. Liebig a fait exécuter dans son laboratoire une série d'analyses de ce produit, desquelles il tire la conclusion que la matière qui nous occupe est identique avec la caséine du lait des animaux. Cette conclusion est entièrement en désaccord avec nos propres résultats... Nous n'hésitons pas un instant à confondre la matière des amandes douces avec la légumine, considérant d'ailleurs l'analyse du produit des amandes comme plus propre à représenter la composition exacte de la légumine que celle des produits extraits des semences des légumineuses elles-mêmes. » Enfin, dans les conclusions de leur mémoire (p. 443), MM. Dumas et Cahours émettent un doute sur la question de savoir si la légumine est un principe homogène : « Tout porte à croire, disent les auteurs, que cette matière consiste en un mélange ou une combinaison d'albumine ou de caséine avec un autre produit. »

J'insisterai plus loin sur quelques particularités de l'histoire de la légumine, qui ont partagé les chimistes. Par exemple, sa solubilité dans l'eau est admise par MM. Dumas et Cahours, en même temps que sa coagulabilité par la chaleur. Les mêmes savants admettent la solubilité de la légumine dans l'acide acétique faible. M. Liebig admet aussi que « le caséum végétal est soluble dans l'eau froide »; mais « la solution ne se coagule pas par la chaleur;

elle est précipitée par les acides, et les précipités sont solubles dans l'ammoniaque, et non dans l'acide acétique étendu. » M. C. Löwig[1] pense que l'amandine de MM. Dumas et Cahours contenait de l'albumine. Je crois avoir trouvé la source de ces divergences. En attendant, selon moi, tout prouve que la légumine n'est la caséine, ni par son pouvoir rotatoire, ni par ses autres propriétés, pas plus qu'elle ne l'est par sa composition élémentaire.

J'ai d'abord opéré sur la légumine d'amandes douces. Elle a été préparée comme le recommandent MM. Dumas et Cahours. Le tourteau d'amandes mondées, réduit en poudre grossière, a été mis à macérer dans l'eau froide. La pulpe exprimée a fourni un liquide qui a été filtré et précipité, avec les précautions recommandées, par l'acide acétique. Le précipité, qui n'a pas toujours l'aspect nacré, après lavage à l'eau et à l'alcool, avec lequel on le broie bien pour le diviser, est épuisé par l'éther pour enlever les dernières traces de corps gras.

J'ai aussi extrait l'amandine de l'émulsion d'amandes. Celle-ci, aussi concentrée que possible, a été mêlée avec de l'éther. Le liquide aqueux inférieur étant éclairci et filtré, l'amandine en a été précipitée par l'acide acétique. Le précipité floconneux a été traité comme ci-dessus. C'est sur des produits de ces deux préparations que les études suivantes ont été faites.

DU POUVOIR ROTATOIRE DE LA LÉGUMINE.

Il y avait un grand intérêt à déterminer le pouvoir rotatoire de la légumine : cette détermination devait trancher la question de l'identité ou de la non-identité avec la caséine, puisque l'analyse élémentaire n'avait pas suffi.

[1] Löwig, *Chemie der organischen Verbindungen*, t. I, p. 519. — Les auteurs qui ont étudié la légumine avec le plus de suite après Braconnot sont : Jones, Vogel, Boullay, Proust, Scherer, Rochleder. Parmi ces derniers, il y en a qui se sont évertués à attribuer à la légumine la composition élémentaire de l'albumine.

I. *Amandine extraite de l'émulsion d'amandes.* — $3^{gr},015$ de matière parfaitement blanche et séchée dans le vide sont délayés dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Elle forme d'abord, ainsi que MM. Dumas et Cahours l'ont remarqué, une gelée transparente (en apparence) qui ne se liquéfie pas, même après un séjour de 24 heures à l'étuve (40°c.). Elle se comporte donc autrement que la caséine, qui se dissout si facilement à froid, sans former de gelée. Ajouté une nouvelle quantité d'acide acétique pour faire 100^{cc}. Dans ces proportions, la solution semble être totale, mais ce n'est qu'une apparence : la liqueur filtrée contient moins de matière fixe que la solution avant la filtration. La solution filtrée, bien transparente, peut être observée. Pour déterminer la quantité de matière fixe active dans un volume donné de la solution, évaporé et desséché, jusqu'à poids constant, à 100°. Trouvé pour la combinaison acétique :

$$\alpha_j = 4^\circ, 13 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},134, \ \text{cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 77^\circ \searrow.$$

Mais c'est là, comme il sera démontré, le pouvoir rotatoire d'une combinaison acétique. J'ai déjà fait voir que les combinaisons acétiques des matières albuminoïdes sont destructibles par l'eau. Le même fait avait été observé pour l'amandine par MM. Dumas et Cahours. Si donc on veut avoir le pouvoir rotatoire de l'amandine, il faut détruire la combinaison acétique et, après cette destruction, le poids p obtenu sera celui de l'amandine qui était dissoute dans le volume donné. Pour atteindre ce but, on ajoute au résidu de l'évaporation autant d'eau que ce volume et l'on évapore à sec; en répétant ce traitement quatre fois, on constate que la dernière eau ne devient plus acide. C'est en ajoutant quatre fois de suite 5^{cc} d'eau au produit desséché, et séchant chaque fois à 120-130° et la dernière fois à 140°, que l'on trouve, dans l'exemple actuel, pour p, le nombre qui exprime le poids de l'amandine. Il

vient alors, pour le pouvoir rotatoire après destruction de la combinaison acétique :

$$\alpha_j = 4°,13 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},126, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 81°,9 \searrow.$$

Une seconde opération, en déterminant p sur 10^{cc} de solution après destruction de la combinaison acétique, a donné :

$$\alpha_j = 4°,13, \ l = 2, \ v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},24, \ [\alpha]_j = 86° \searrow.$$

Dans les mêmes conditions la caséine accuse un pouvoir rotatoire de 20 à 30 degrés plus grand. Aucune erreur de manipulation ne pourrait expliquer une aussi grande différence.

II. L'amandine de la même préparation, encore humide, a été dissoute, comme pour la caséine, dans le carbonate de soude. Presque tout, mais pas tout, entre en solution. La solution filtrée est précipitée incomplètement par l'acide acétique. Ce premier précipité étant séparé, la précipitation est achevée, et le second produit recueilli à part : il a été lavé à l'eau, puis encore à l'alcool et à l'éther.

Cette opération a été faite pour juger de l'homogénéité de la matière. On a employé la seconde partie du précipité. Il a été dissous dans l'acide acétique plus faible que pour l'expérience I; on l'avait étendu de 2 à 3 volumes d'eau. La solution filtre lentement, mais incolore et limpide; trouvé :

a. Pour la combinaison acétique et dessiccation à 100°:

$$\alpha_j = 5° \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},164, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 76°,2 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 110-130° :

$$\alpha_j = 5° \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},147, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 85° \searrow.$$

Comme contrôle, évaporé 15^{cc} de la solution et déterminé p après quatre traitements par 15^{cc} d'eau à la fois :

$$\alpha_j = 5^\circ \nwarrow, \ l = 2, \ v = 15^{cc},$$

$$p = 0^{gr},453, \text{ cendres } 0^{gr},006, [\alpha]_j = 82^\circ,8 \nwarrow.$$

La matière paraissait donc bien homogène.

III. Une opération pour laquelle l'amandine avait été dissoute dans une solution *étendue* de potasse caustique, puis reprécipitée par l'acide acétique, etc. a donné en solution acétique, après destruction de la combinaison par l'eau et dessiccation à 130° :

$$\alpha_j = 4^\circ,32 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},13, \text{ cendres } 0^{gr},0005, [\alpha]_j = 83^\circ \nwarrow.$$

Remarque. — Dans toutes les opérations que je viens de décrire, le filtre retient une petite quantité de matière, sous la forme d'un vernis transparent. Il y aurait donc, dans l'amandine ainsi préparée, une petite quantité de matière que l'acide acétique ne dissout pas. Avec *la caséine, rien de semblable ne se présente,* quand elle a été bien préparée.

IV. Amandine extraite du tourteau. En solution acétique :

a. Combinaison acétique, dessiccation à 100° :

$$\alpha_j = 3^\circ,1 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},238, \text{ cendres } 0^{gr},001, [\alpha]_j \ 65^\circ,1 \nwarrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 130-140° :

$$\alpha_j = 3^\circ,1 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},203, \text{ cendres } 0^{gr},001, [\alpha]_j = 76^\circ,3 \nwarrow.$$

V. Dissolution de la même amandine dans le carbonate de soude. Pour dissoudre 1^{gr} de cette amandine il a fallu $0^{gr},08$ de carbonate. La solution, quoique bien limpide, est difficile à observer, elle absorbe énormément la lumière. Trouvé :

$$\alpha_j = 2°,7 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},106, \text{ cendres } 0^{gr},008, \; [\alpha]_j = 63°,7 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire serait donc plus petit dans le carbonate de soude. Peut-être cela tient-il à la difficulté d'observer la rotation.

VI. L'amandine d'une autre opération a donné : Solution acétique, après destruction de la combinaison et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4°,48 \searrow, \; l = 2, \; v = 30^{cc}, \; p = 0^{gr},941, \; [\alpha]_j = 71°,4 \searrow.$$

VII. Celle d'une autre opération, en solution acétique, après destruction de la combinaison, dessiccation à 140°, a donné :

$$\alpha_j = 2°,7 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},096, \; [\alpha]_j = 70°,3 \searrow.$$

La même matière, après dissolution dans la potasse étendue, reprécipitation par l'acide acétique, etc., a donné :

a. Pour la combinaison acétique à 100° :

$$\alpha_j = 3°,03 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},121, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 62°,6 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3°,03 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},098, \; [\alpha]_j = 77°,3 \searrow.$$

Il est donc, en résumé, difficile d'obtenir l'amandine d'un pou-

voir rotatoire constant : il peut varier de $70^\circ \searrow$ à $86^\circ \searrow$. Peut-être l'explication de cette anomalie pourra être donnée.

VIII. *Pouvoir rotatoire de l'amandine en solution et combinaison chlorhydrique.* — La solution de l'amandine dans l'acide chlorhydrique à 3/1000 d'acide fumant a donné : dessiccation à 110-120° :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}77 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}091, \ [\alpha]_j = 76^\circ{,}1 \searrow.$$

Le composé chlorhydrique est resté blanc après la dessiccation. Les cendres étaient négligeables.

Action de la chaleur sur l'amandine. — L'amandine préparée avec le tourteau a été séchée à 140° jusqu'à poids constant : $1^{gr}{,}001$ ont laissé $0^{gr}{,}941$ de produit sec. Ce produit a été trouvé soluble, sans perte, dans l'acide acétique. La solution a donné :

$$\text{IX.} \quad \alpha_j = 4^\circ{,}47 \searrow, \ l = 2, \ v = 30^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}941, \ [\alpha]_j = 71^\circ{,}3 \searrow.$$

Comme contrôle, évaporé 5^{cc} de la solution et détruit la combinaison acétique, etc. dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}47 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr}{,}16, \ [\alpha]_j = 69^\circ{,}84 \searrow.$$

Dans une autre expérience, $1^{gr}{,}9$ d'amandine ont été chauffés pendant sept heures à 100°, ils sont devenus $1^{gr}{,}711$. Chauffé ensuite pendant trois heures à 110° : $1^{gr}{,}698$. Chauffé alors pendant six heures à 140° : le poids n'a pas varié; la température était même montée un moment à 160°. Après cette longue action de la chaleur, la matière forme encore gelée avec l'acide acétique, comme avant la chauffe, et se dissout complètement dans 45 à 50 cent. cub. d'acide acétique, à chaud. La matière avait un peu bruni, ce qui a empêché d'en prendre le pouvoir rotatoire.

Dans ces conditions la caséine devient en grande partie insoluble

dans l'acide acétique: nouvelle preuve que l'amandine n'est pas la caséine.

Sur la quantité d'acide acétique que peut fixer l'amandine. — 1° La solution d'amandine dans l'acide acétique de l'opération IX $[\alpha]_j = 71°,3$ ↘ a été évaporée et séchée à la température de 60°. Le produit a été distillé avec de l'eau, comme on l'a vu pour l'albumine et pour la caséine. Trouvé :

Combinaison acétique d'amandine	$1^{gr},069$
Volume de la potasse à 47/1000	$4^{cc},7$
Acide acétique équivalent ($C^4H^3O^3, HO$)	$0^{gr},282$
Acide acétique	26,4 p. 0/0.

2° Une autre solution d'amandine a fourni, après dessiccation à 100°, une certaine quantité de produit qui a été traitée de la même façon. Trouvé :

Combinaison acétique d'amandine à 100 degrés	$1^{gr},41$
Volume de la potasse à 47/1000	$5^{cc},62$
Acide acétique équivalent	$0^{gr},3372$
Acide acétique ($C^4H^4O^4$)	23,9 p. 0/0.

Le résidu de la distillation, faite chaque fois jusqu'à siccité, a été trouvé aisément soluble dans l'acide acétique. Pris le pouvoir rotatoire de la solution.

a. Combinaison acétique séchée à 140° :

$$\alpha_j = 4°,5 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},164,\ [\alpha]_j = 68°,6 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4°,5 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},14,\ [\alpha]_j = 80°,4 \searrow.$$

L'amandine n'est donc pas altérée : on sait que dans ces conditions

l'albumine subit une altération, non seulement dans sa solubilité, mais dans son pouvoir rotatoire.

Dosage de l'acide chlorhydrique de l'amandine chlorhydrique. — La solution d'amandine dans l'acide chlorhydrique à 3/1000, qui a servi à prendre le pouvoir rotatoire VIII, étant additionnée d'acide chlorhydrique fumant, il se produit un précipité cailleboté, blanc mat, comme celui de la caséine dans la même circonstance. Ce précipité étant recueilli, essoré, a été mis à sécher dans le vide sur la chaux vive, jusqu'à poids constant. Trouvé :

Composé chlorhydrique d'amandine.	$1^{gr},507$
Chlorure d'argent obtenu.	0 ,5
Acide chlorhydrique équivalent.	0 ,1271
Acide chlorhydrique	8,43 p. 0/0.

Conclusion. — En résumé, l'amandine n'est pas identique avec la caséine, ni quant au pouvoir rotatoire, ni quant à l'action de la chaleur. Il y a des différences dans le pouvoir rotatoire qui paraissent dépendre bien plus de l'impureté de la préparation que du procédé qui la fournit : car, après les purifications, ce pouvoir converge vers $[\alpha]_j = 82^{\circ}$ ↖, en solution acétique. Or, dans les mêmes conditions, celui de la caséine est au moins égal à 103°.

Pour purifier la légumine, M. Rochleder la dissolvait dans la potasse concentrée et, après quelque temps, la reprécipitait par l'acide acétique, etc.; alors il y trouvait jusqu'à 54 p. 0/0 de carbone; mais, dans ces conditions, c'est de la protéine que l'on analyse. — Je reviendrai sur ce sujet quand je publierai mes analyses.

Du pouvoir rotatoire de la légumine d'autres provenances.

I. *Légumine de pois.* — Elle est très blanche; traitée par l'acide acétique, même en grande quantité et à chaud (40-50°), tout ne

se dissout pas. La moitié environ refuse de se dissoudre : la solution acétique *de ce qui se dissout* a donné :

I. *a.* Pour la combinaison acétique, desséchée à 100°:

$$\alpha_j = 2°,6 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},098, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 66°,3 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique; dessiccation à 130°:

$$\alpha_j = 2°,6 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},085, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 76°,4 \searrow.$$

La partie non dissoute à 40-50° se dissout, en devenant mucilagineuse, à l'ébullition, dans un grand excès d'acide acétique. La filtration est longue et difficile. Trouvé :

II. *a.* Pour la combinaison acétique, desséchée à 100°:

$$\alpha_j = 1°,35 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},048, \ [\alpha]_j = 70°,3 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique; dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1°,35 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},043, \ [\alpha]_j = 78°,5 \searrow.$$

Évidemment il s'agit là de la même matière que I. Y aurait-il là un état allotropique particulier ?

III. La même légumine de pois a été dissoute par une solution très étendue de potasse, et la solution, filtrée, reprécipitée par l'acide acétique. La matière, lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther, a été dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique, desséchée à 100°:

$$\alpha_j = 2°{,}82 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}108,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 65°{,}3 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique; dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°{,}82 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}093,\ [\alpha]_j = 75°{,}8 \searrow.$$

II. *Légumine de moutarde blanche.* — Elle a été préparée d'après les indications du mémoire de MM. Dumas et Cahours. L'infusion filtrée de farine de moutarde blanche est jaune; elle est à réaction acide; pourtant il m'a semblé qu'il fallait plus d'acide acétique pour en opérer la précipitation de la légumine; celle-ci est jaune; mais le lavage à l'alcool lui enlève la matière colorante et, après l'épuisement à l'éther, elle est blanche et pulvérulente. Une partie, peu de chose, refuse de se dissoudre, à la température de 40-45°, dans l'acide acétique. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique, desséchée à 100° :

$$\alpha_j = 2°{,}47 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}096,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}003,\ [\alpha]_j = 64°{,}3 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique; dessiccation à 140°:

$$\alpha_j = 2°{,}47 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}074,\ [\alpha]_j = 83°{,}4 \searrow.$$

III. *Légumine de noisettes.* — Elle a été préparée sur les indications du mémoire de MM. Dumas et Cahours. Le cinquième environ refuse de se dissoudre, à 40-50°, dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, employé en excès.

La solution est un peu colorée.

Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique, desséchée à 60 et 100° :

$$\alpha_j = 3°,7 \searrow, l = 2, v = 5^{cc}, p \left\{ \begin{array}{l} (\text{à } 60°) = 0^{gr},168 \\ (\text{a } 100°) = 0^{gr},158 \end{array} \right\} [\alpha]_j = 58°,5 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique; dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3°,7 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},135, \ [\alpha]_j = 68°,5 \searrow.$$

La combinaison acétique à 60° contient 25,2 p. 0/0 d'acide acétique.

IV. *Légumine de pois chiches.* — Elle a été préparée comme celle de pois. Elle se dissout assez facilement, à froid, dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique, desséchée à 100° :

$$\alpha_j = 2°,39 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},1, \ [\alpha]_j = 59°,7 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique :

$$\alpha_j = 2°,39 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},08, \ [\alpha]_j = 74°,6 \searrow.$$

Coloration de diverses légumines par l'acide chlorhydrique fumant. — On mettait la même quantité de légumine dans le même volume d'acide fumant, dissolvait en chauffant à l'ébullition, laissait refroidir et attendait que la coloration se développât :

Légumine	d'amandes	bleu indigo.
	autre, d'une autre préparation.	violet pur.
	de moutarde blanche	violet.
	de noisettes	violet-mauve.
	de pois.	violet-rouge, indécis.

La conclusion qui découle de ces déterminations, c'est que, en

aucun cas, la légumine n'a donné un pouvoir rotatoire s'approchant de celui de la caséine. En plusieurs circonstances, les pouvoirs rotatoires, dans les mêmes conditions, se sont trouvés assez différents pour faire concevoir des doutes sur la pureté du produit ou sur son homogénéité. En effet, il s'est trouvé plusieurs fois, même pour l'amandine, que la dissolution dans l'acide acétique a été incomplète, aussi bien que dans le carbonate de soude.

Les expériences suivantes mettent hors de doute que l'homogénéité apparente de l'amandine est du même ordre que celle du gluten : or le gluten est un corps insoluble dans l'eau, qui pourtant, comme nous le verrons par la suite, contient une matière qui est soluble dans l'eau. Bref, je crois pouvoir affirmer que l'opinion émise par MM. Dumas et Cahours, que l'amandine serait un mélange, est fondée. Voici les faits sur lesquels je m'appuie; et ces faits achèveront de ruiner définitivement, si ce qui précède ne suffisait pas, l'hypothèse concernant l'identité de la légumine et de la caséine.

Sur certaines particularités de l'histoire de l'amandine. — MM. Dumas et Cahours ont observé que la légumine pouvait rester en solution et que celle-ci coagulait par la chaleur. Liebig, au contraire, soutenait qu'elle ne coagulait pas. Voici dans quelles conditions j'ai confirmé l'observation des chimistes français.

1. Une certaine quantité d'amandine préparée avec tourteau et conservée depuis environ huit ans dans un flacon bien bouché a été reprise par une solution étendue de carbonate de soude, comme lorsqu'il s'agit de purifier la caséine. Une quantité notable de matière refusa de se dissoudre.

2. Examinons d'abord ce qui ne se dissout pas dans le carbonate de soude. Le produit a été lavé sur le filtre avec une solution très étendue de carbonate de soude, puis à l'eau, jusqu'à ce que les liqueurs filtrées ne troublassent plus par une addition d'acide acétique. Après ce traitement, la matière se présente sous l'aspect

d'une gelée. Elle a été reprise et dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à chaud. La dissolution, presque complète, filtre bien limpide. Elle a donné, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 130-140° :

$$\alpha_j = 3°,44 \curvearrowleft, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},184, \text{ cendres } 0^{gr},002, \quad [\alpha]_j = 93°,3 \curvearrowleft.$$

Un produit d'une amandine plus récente a donné, dans les mêmes conditions :

$$\alpha_j = 5°,33 \curvearrowleft, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},295, \text{ cendres } 0^{gr},002, \quad [\alpha]_j = 90°,3 \curvearrowleft.$$

Ce produit est albuminoïde; il se dissout et se colore en violet dans l'acide chlorhydrique fumant, à chaud.

3. La solution sodique, séparée du produit insoluble par une filtration soignée, est exactement précipitée par l'acide acétique étendu, en s'arrêtant au moment où il cesse de provoquer un trouble. La liqueur était à peine acide en ce moment. Le précipité étant séparé par le filtre, on examine le précipité et la solution que le filtre en sépare.

4. Examinons d'abord la solution qui est séparée du précipité. Elle est portée à l'ébullition et concentrée ensuite à une douce chaleur, sans séparer les flocons coagulés qui s'y forment. L'évaporation ayant réduit la liqueur à un petit volume, jeté sur un filtre pour séparer le coagulum insoluble. Les premières eaux de lavage du coagulum sont réunies aux liqueurs filtrées, lesquelles, traitées par l'alcool, donnent lieu à un précipité notable.

Voilà le fait de la coagulabilité d'une solution d'amandine; et j'ajoute que la quantité de ce coagulum est bien le quart du précipité formé par l'acide acétique dans la solution sodique.

5. *Examen du coagulum.* — Il a été bien complètement lavé à

l'eau distillée. Ce produit est blanc; il ne se dissout pas dans l'eau ammoniacale; on le lave néanmoins à l'eau ammoniacale, et encore à l'eau. La matière se dissout dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, complètement, à chaud. La solution filtrée a donné, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 130-140° :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}55 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}21, \text{ cendres } 0^{gr}{,}003, \; [\alpha]_j = 84^\circ{,}5 \searrow.$$

Le produit d'une autre opération, sur une amandine plus récente, a donné, dans les mêmes conditions :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}78 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}161, \text{ cendres } 0^{gr}{,}004, \; [\alpha]_j = 86^\circ{,}3 \searrow.$$

6. *Examen des liqueurs séparées du coagulum.* — Ces liqueurs ont été précipitées par l'alcool à 94° cent.; il en faut 2 à 3 volumes. Le produit est floconneux; recueilli, bien lavé à l'alcool, essoré et repris par l'eau, il s'y dissout complètement à froid. La solution bien limpide a donné, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}6 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}106, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \; [\alpha]_j = 84^\circ{,}9 \searrow.$$

Le produit d'une autre opération, sur une amandine plus récente, a donné :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}99 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}24, \text{ cendres } 0^{gr}{,}003, \; [\alpha]_j = 83^\circ{,}2 \searrow.$$

Les deux liqueurs réunies, reprécipité par l'alcool, etc. La nouvelle solution aqueuse a donné :

$$\alpha_j = 6^\circ{,}1 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}182, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \; [\alpha]_j = 83^\circ{,}7 \searrow.$$

La matière se colore un peu à 140°.

Les cendres sont peu abondantes, non alcalines et fondues.

La matière qui possède ce pouvoir rotatoire se dessèche en écailles jaunâtres; dans cet état, elle se dissout avec couleur jaune dans l'acide chlorhydrique fumant et, après avoir chauffé, la coloration violette se développe.

La solution ne coagule pas par la chaleur. Elle précipite par l'acide métaphosphorique, et le précipité se dissout à chaud dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La même solution précipite par l'extrait de saturne, et le précipité est soluble dans un excès de réactif.

Ce n'est pas tout. Les liqueurs alcooliques, séparées du précipité dont il vient d'être question, ont été distillées, et le résidu concentré en consistance sirupeuse. Ce résidu est à son tour repris par l'alcool à 94° cent.; il se dépose une masse visqueuse (α), qui est bien lavée à l'alcool, ce qui la durcit. La matière est soluble dans l'eau et donne :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}6 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}155, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \; [\alpha]_j = 74^\circ{,}2 \searrow.$$

La solution ne coagule pas par la chaleur, elle rougit à peine le papier de tournesol.

Les nouvelles liqueurs alcooliques sont distillées à leur tour. Le résidu, concentré en sirop, se dissout dans l'alcool à 90° cent. et l'éther précipite de la solution une masse sirupeuse (α'), qui, lavée à l'alcool éthéré, devient presque dure. La matière en solution aqueuse a donné :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}88 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}287, \text{ cendres } 0^{gr}{,}008, \; [\alpha]_j = 68^\circ{,}6 \searrow.$$

Les matières (α) et (α') répandent, en brûlant, l'odeur de corne brûlée; desséchées, elles se réduisent en masses qui ont la cassure de la gomme; dans cet état, dissoutes dans l'acide chlorhydrique

fumant, elles produisent peu à peu une coloration rouge violacée pâle. En solution elles précipitent le nitrate de bioxyde de mercure en blanc, et, si l'on chauffe, il y a coloration rouge. Bref, ces matières sont albuminoïdes par leurs réactions.

Ce qui reste dissous après la précipitation par l'éther, peu abondant, très acide, colorant en rouge par le réactif mercuriel, n'a pas été autrement examiné.

7. Quant au précipité qui est produit par l'acide acétique dans la solution sodique, il est bien lavé à l'eau. Il est soluble dans l'ammoniaque très étendue (4 à 6 gouttes d'ammoniaque caustique pour 100^{gr} d'eau), sauf quelques flocons. La solution ammoniacale a donné :

$$\alpha_j = 5^{\circ},44 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},462,\ \text{cendres } 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 58^{\circ},9 \nwarrow.$$

La solution ammoniacale est reprécipitée par l'acide acétique; le précipité, bien lavé, redissous dans l'ammoniaque, a encore laissé un léger résidu floconneux. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^{\circ},9 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},206,\ \text{cendres } 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 59^{\circ},4 \nwarrow.$$

Dans ces purifications, il est arrivé une fois que le précipité formé par l'acide acétique dans la solution ammoniacale s'aggloméra en masse molle. La matière, dissoute dans l'ammoniaque, a donné :

$$\alpha_j = 8^{\circ} \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},345,\ \text{cendres} = 0,\ [\alpha]_j = 58^{\circ} \nwarrow.$$

Les solutions ammoniacales sont encore une fois précipitées par

l'acide acétique, etc. La matière, reprise par l'eau ammoniacale, laisse encore un léger résidu insoluble. La solution a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}77 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}152, \text{ cendres } 0, \; [\alpha]_j = 62^\circ \searrow.$$

Je n'ai pas poussé plus loin la purification. Il est clair que ce produit diffère des précédents. La solution, pendant qu'elle s'évapore, se recouvre d'une pellicule; la matière en brûlant répand l'odeur de corne brûlée; sèche, elle se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant et, quand on chauffe la solution, elle développe peu à peu la coloration violette. La solution ammoniacale précipite en blanc par le nitrate de bioxyde de mercure, et si l'on chauffe, il y a coloration rouge.

Tels sont les faits que l'étude attentive de l'amandine m'a fait connaître. Et maintenant, laquelle de ces matière est la légumine?

Je les ai observés en traitant l'amandine comme j'avais traité la caséine. Or, dans tous les traitements analogues auxquels j'ai soumis la caséine, elle est restée elle-même. La conclusion la plus immédiate qui découle de ces observations, c'est que la caséine se comporte comme un principe immédiat très stable. L'amandine, au contraire, se comporte comme le ferait un mélange très intime ou une combinaison très instable. Encore une fois, je ne peux la comparer qu'au gluten, que des actions très faibles forcent à se résoudre en plusieurs produits très différents les uns des autres. Il y a certainement au moins trois espèces de corps dans les produits que j'ai étudiés. Je n'ose pourtant pas affirmer que je les aie isolés à l'état de pureté, et voilà pourquoi je ne les nomme pas encore. Mais ce qui découle évidemment de cette étude, c'est que M. Liebig et ses élèves ou disciples se sont trompés à son sujet : elle n'est pas la caséine. MM. Dumas et Cahours avaient raison contre tous.

CHAPITRE CINQUIÈME.

LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU CRISTALLIN.

Dans l'histoire des matières albuminoïdes, le sujet du présent chapitre est un des plus controversés.

La matière albumineuse, soluble dans l'eau, que le cristallin de bœuf contient, est-elle spéciale, distincte de l'albumine du sérum, de celle du blanc d'œuf, de la globuline et de la caséine? ou bien faut-il l'identifier avec quelqu'une de ces substances, en les supposant elles-mêmes différentes?

Cette matière est-elle unique? ou bien, comme quelques auteurs l'admettent, le cristallin contient-il deux matières albuminoïdes solubles différentes et caractérisées?

Enfin, la matière insoluble dont les fibres cristalliniennes sont formées est-elle particulière et est-elle de nature albuminoïde?

Sur toutes ces questions, qui touchent de si près au problème de l'unité substantielle ou de la pluralité spécifique des matières albumineuses, les avis sont partagés. Il y a des affirmations nettes, reposant sur des expériences, d'un côté comme de l'autre.

Pour analyser le cristallin, Berzélius le broie, ajoute à la pulpe de l'eau et filtre. La liqueur filtrée, limpide et incolore, réunie aux eaux de lavage, est coagulée par la chaleur; le coagulum est séparé par le filtre, et la nouvelle liqueur évaporée; le résidu de l'évaporation est successivement épuisé par l'alcool et par l'eau. Voici quelle a été la proportion, en centièmes, des produits ainsi séparés :

Matière particulière coagulable albumineuse	35,9
Membrane formant les cellules	2,4
Extrait aqueux avec traces de sels	1,3
Extrait alcoolique avec sels	2,4
Eau	58,0
Total	100,0

La matière albumineuse coagulable, Berzélius l'a distinguée comme particulière, en faisant observer « qu'elle diffère de la fibrine en ce qu'elle ne se coagule pas spontanément, et de l'albumine en ce que sa dissolution concentrée, au lieu de se prendre en une masse cohérente lorsqu'on la chauffe, devient grenue, absolument comme il arrive à la matière colorante du sang coagulée, dont elle ne se distingue que par son défaut de coloration. » Le célèbre chimiste ajoute encore, pour accentuer sa conviction : « Toutes ses propriétés chimiques sont les mêmes que celles de la matière colorante du sang, à laquelle elle ressemble même sous ce rapport que, quand on la traite par l'acide acétique, après l'avoir fait sécher, elle laisse une combinaison acide, peu soluble dans l'eau, tandis que la masse récemment coagulée se dissout aisément dans l'acide acétique, sans laisser de résidu. » Il a même fait une tentative qui, certes, nous paraîtrait étrange aujourd'hui : « Cette ressemblance, dit-il, m'a fait naître l'idée de chercher à produire la matière colorante du sang, en mêlant avec du chlorure ferrique et de l'ammoniaque la dissolution aqueuse non coagulée de la substance en question; mais je n'ai obtenu qu'une dissolution jaunâtre contenant du fer [1]. »

La matière que Berzélius avait rapprochée de la matière colorante du sang a été étudiée, sous le nom de *cristalline,* comme une substance homogène, par MM. Mulder, Rüling et Lehmann; ce dernier a même tenté de l'isoler à l'état soluble. Quelques chimistes, à la suite de Berzélius, ont identifié la cristalline avec la globuline des hématies, en disant que celle-ci se trouve à l'état de pureté, exempte d'hématine, dans le cristallin [2]. Auparavant M. Fr. Simon avait même trouvé quelque analogie entre la globuline et la caséine; mais Berzélius faisait observer que ces matières ne peuvent pas être le même corps [3].

M. Fr. Simon a admis enfin qu'il existe deux matières solubles

[1] Berzélius, *Traité de chimie*, t. VII, p. 456, traduction Esslinger (1833).

[2] Berzélius, *Rapport annuel,* traduction Plantamour, t. II, p. 268.

[3] *Ibidem,* t. I, p. 317.

inégalement coagulables dans le cristallin, l'une qu'il désigne sous le nom d'albumine, l'autre à laquelle il conserve celui de cristalline [1].

M. Alexandre Schmidt a vu que la partie soluble du cristallin, étant traitée par l'acide carbonique, laisse précipiter une matière, pendant qu'une autre, restée en solution, est coagulable par la chaleur [2].

MM. Fremy et Valenciennes ont nettement distingué deux matières solubles dans le cristallin de bœuf : l'une difficilement coagulable; l'autre semblable, quoique distincte de l'albumine ordinaire. Ces matières sont inégalement distribuées dans les couches superficielles molles et dans les couches centrales plus dures du cristallin. La première a été appelée *métalbumine*. Les auteurs ont en outre appelé l'attention sur la matière des fibres cristalliniennes : elle ne décompose pas l'eau oxygénée, ce qui la distingue de la fibrine. Son analyse élémentaire la rapproche des matières albumineuses [3].

Dans les recherches de MM. Kühne, Brücke et Panum, les choses paraissent beaucoup plus compliquées; ce qui semble en ressortir de plus net, c'est que la portion de la solution cristallinienne qui est précipitable par l'acide carbonique a été rapprochée de ce que dans le sang on a nommé *paraglobine, paraglobuline, sérum-caséine,* sérine [4].

Pour M. Lieberkühn la chose est bien plus simple : la matière albuminoïde soluble du cristallin est, comme la caséine, de l'albuminate de potasse.

Enfin, selon M. von Vindschgau, il paraît bien y avoir, en apparence, des matières inégalement coagulables dans le cristallin; mais quand on opère dans les mêmes circonstances, l'albumine du sérum ou du blanc d'œuf et la matière soluble du cristallin pré-

(1) *Ibidem,* t. II, p. 269.
(2) Gmelin, *Handbuch,* t. IV, p. 2275.
(3) *Comptes rendus,* t. XLIV, p. 1122.
(4) Gmelin, *Handbuch,* t. IV, p. 2215, 2275.

sentent les mêmes réactions et la même coagulabilité par la chaleur; toutes les différences s'effacent[1].

Cette dernière opinion est celle qui tend à prévaloir. Dans le *Dictionnaire encyclopédique des sciences médicales*, article ALBUMINE, M. P. Schutzenberger s'exprime comme ceci : « La globuline du cristallin semble différer de l'albumine : 1° parce qu'elle ne se coagule que vers 93°; 2° parce que les solutions se troublent sous l'influence d'un courant d'acide carbonique et s'éclaircissent de nouveau lorsqu'on expulse le gaz carbonique par un autre gaz. Vindschgau a démontré que ces différences ne sont qu'apparentes et tiennent à la nature des substances étrangères mélangées et combinées... Ainsi M. Vindschgau a démontré l'identité de la globuline du cristallin et de l'albumine. »

En résumé, ce qui découle de ce rapide historique, c'est que, sauf ce qui est relatif à la composition élémentaire, tout, rapprochements et distinctions, repose sur l'application d'une propriété contingente, la coagulabilité, qui dépend de conditions variées, et sur l'apparence ou la permanence du coagulum.

Je me propose de démontrer que le cristallin du bœuf contient, dans sa partie soluble, deux matières albuminoïdes et une troisième dans sa partie insoluble. Je confirme ainsi la manière de voir de M. Fremy; mais je crois avoir découvert que la substance qu'il a nommée *métalbumine* est une zymase, c'est-à-dire une substance qui possède quelque chose de l'activité fonctionnelle de la diastase. Quant à l'autre matière, qui est également à l'état soluble dans le cristallin, que M. Fremy a dû confondre avec l'albumine, elle n'en est pas réellement. J'ajoute que, si, sur ces deux points, mes conclusions diffèrent de celles de l'illustre chimiste, c'est que l'état de la science m'a été plus favorable.

Je prie l'Académie de me pardonner le plan d'exposition que j'ai adopté et aussi mon instance sur les détails. Mais je voulais comparer, et les détails, dans l'espèce, sont si importants par les

[1] *Jahresbericht von J. Liebig und H. Kopp*, 1857, p. 533.

conséquences, que je n'ai pas pu me dispenser d'être long pour arriver à être clair.

Avant d'entrer en matière, il est nécessaire de rappeler que l'albumine du blanc d'œuf de poule, dont le pouvoir rotatoire, relatif à la teinte sensible, peut varier de $-40°$ à $-43°$, contient trois matières albuminoïdes distinctes par leurs pouvoirs rotatoires. L'une d'elles est une zymase capable de fluidifier l'empois de fécule. J'ai montré, en outre, que la caséine du lait ne pouvait être confondue avec aucune d'elles. Le sérum du sang de bœuf contient également une albumine spéciale dont le pouvoir rotatoire n'est pas au-dessous de $-60°$ et, en outre, une zymase. Quant à la matière que, dans le globule sanguin du même animal, on nomme globuline, j'ai de bonnes raisons de croire qu'elle ne peut être confondue avec aucune des substances que je viens d'énumérer, ni, comme j'espère pouvoir l'établir, avec les matières albuminoïdes du cristallin.

Or, pour que les matières organiques des albumines solubles du cristallin puissent être identifiées, confondues avec celles-là, il faut nécessairement, c'est évident, qu'elles aient le même pouvoir rotatoire et possèdent d'ailleurs la même composition générale et les mêmes caractères de groupe qu'elles. Eh bien! les matières cristalliniennes possèdent la composition élémentaire générale, et le caractère chimique albuminoïde, avec des pouvoirs rotatoires spécifiques nettement distincts et constants.

Les matières albumineuses solubles du cristallin de bœuf. — Les cristallins broyés, délayés dans l'eau, ont fourni une bouillie d'apparence laiteuse. La filtration en sépare un liquide incolore, que j'ai essayé d'obtenir aussi concentré que possible, pour pouvoir en prendre le pouvoir rotatoire, car il importait de s'assurer qu'avant tout traitement, la matière soluble du cristallin ne pouvait être confondue ni avec celle du blanc d'œuf, ni avec celle du sérum du sang. La liqueur est comme fluorescente, et des filtrations répétées la laissent toujours légèrement opaline. Néanmoins

elle peut être facilement observée en se servant de l'appareil à pénombre. Les rotations ont été ramenées à ce qu'elles seraient pour la teinte de passage de l'appareil de Soleil. Deux observations, faites avec des cristallins différents, ont donné :

$$\alpha_j = 5^{\circ},3 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},281, \text{ cendres } 0^{gr},009, \; [\alpha]_j = 47^{\circ},2 \searrow;$$
$$\alpha_j = 5^{\circ},85 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},311, \text{ cendres } 0^{gr},008, \; [\alpha]_j = 47^{\circ},03 \searrow.$$

Ces pouvoirs rotatoires sont probablement trop faibles quant aux matières albuminoïdes que la solution contient; en effet, p comprend les substances inactives que l'analyse de Berzélius fait pressentir. Mais tels qu'ils sont, ils montrent que la composition de la partie soluble est sensiblement constante. Ils font voir aussi que le mélange, s'il y a mélange, n'est pas le même qui constitue le blanc d'œuf, ou le sérum du sang, ainsi qu'on en peut juger en comparant les pouvoirs rotatoires que j'ai rappelés.

Analyse immédiate des matières albuminoïdes solubles du cristallin. — Berzélius et les auteurs qui l'ont imité ont opéré un peu rudement dans l'étude de la partie soluble du cristallin, comme dans celle des albumines en général. La coagulation, l'emploi des acides, l'évaporation même, si elle n'est pas faite avec ménagement, ne conduisent à rien de net et de précis. L'emploi de l'extrait de saturne, qui a été essayé par plusieurs chimistes, peut conduire à de bons résultats, mais il y faut beaucoup d'attention. On sait que ce produit précipite le blanc d'œuf, et que M. Würtz, par son usage, en a isolé ce qu'il a cru être l'albumine pure et soluble; en réalité, il n'avait ainsi obtenu que l'une des matières que le blanc d'œuf contient. On sait aussi que l'on ne peut pas, par cet agent, précipiter la matière albuminoïde du sérum. Lorsque l'extrait de saturne ne produit aucun précipité, l'extrait de saturne ammoniacal

réussit quelquefois. C'est par ce moyen que j'ai isolé les autres matières albuminoïdes du blanc d'œuf et celles du sérum. Enfin, lorsque l'extrait de saturne ammoniacal lui-même est sans action, on parvient à le faire agir par l'intermédiaire ménagé de l'alcool. C'est ainsi que j'ai isolé la matière colorante rouge du sang. Les précipités albumineux formés dans les circonstances que je viens de citer sont aisément décomposables par l'acide carbonique, et presque tout l'oxyde de plomb est séparé à l'état de carbonate. Par ces moyens on obtient des matières toujours comparables, car, les agents employés ne possédant pas une grande activité chimique, on a beaucoup de chance d'obtenir les corps inaltérés, tels que la nature nous les offre, ce qui doit être la préoccupation constante de l'opérateur. Eh bien, cette méthode, qui réussit si bien pour l'analyse du blanc d'œuf, du sérum et de la matière colorante rouge du sang, ne convient pas pour l'analyse des matières solubles du cristallin.

Action de l'extrait de saturne. — La solution cristallinienne, dans le même état de concentration que pour l'analyse du blanc d'œuf, précipite très bien par l'extrait de saturne; mais le précipité est plus délié, moins opaque, et il m'a semblé qu'il fallait moins de réactif pour atteindre la limite de précipitation. L'état du précipité est cause que la filtration et les lavages sont longs et difficiles. Les liqueurs, séparées du précipité, étant traitées par l'extrait de saturne ammoniacal, il se forme un second précipité très volumineux.

Les deux précipités ont été bien lavés et délayés dans l'eau pour en faire une bouillie claire, qui a été soumise à l'action d'un courant très prolongé d'acide carbonique.

Chose digne d'attention : il n'y a pas eu de décomposition; les précipités sont restés aussi épais qu'auparavant. Après le traitement, la liqueur filtrée ne contient qu'une trace de matière organique, évidemment albuminoïde.

C'est là une première différence très caractéristique : à elle seule

elle suffit pour décider à ne pas confondre les albumines cristalliniennes avec celles dont on veut les rapprocher pour les identifier.

Ce fait est-il en rapport avec l'action que l'acide carbonique exerce sur la solution des matières solubles du cristallin? Je n'ai pas essayé de le rechercher; mais il m'a semblé que l'acide carbonique n'avait formé que des traces de carbonate de plomb. D'ailleurs l'acide carbonique ne précipite pas tout dans la solution cristallinienne! Pourquoi la portion qui n'en est pas précipitée n'est-elle pas isolée? Bref les choses se passent comme si les albuminates cristalliniens de plomb étaient indécomposables par l'acide carbonique.

J'ai cherché à tourner la difficulté. J'ai supposé que, si, d'après les recherches de M. Fremy, le cristallin contient deux matières albuminoïdes, l'une d'elles pourrait bien être une zymase. Or toutes les zymases que j'ai étudiées et isolées, comme la diastase, se redissolvent dans l'eau après avoir été précipitées par l'alcool. J'ai donc étudié l'action de l'alcool employé avec ménagement.

Emploi de l'alcool. — Je suis obligé d'entrer ici dans beaucoup de détails sans l'exposition desquels la lumière ne jaillirait pas.

J'ai fait deux séries d'expériences. Dans la première j'ai opéré sur la totalité du cristallin; dans la seconde j'ai opéré, comme M. Fremy, sur les couches externes ou molles et sur les couches internes ou dures.

Totalité du cristallin. — Les liqueurs filtrées, après lavage aussi complet que possible des fibres, ont été traitées par l'acool à 85° cent., sans en employer un trop grand excès, mais de façon a obtenir une précipitation complète. Le précipité est très volumineux, pas opaque, floconneux et caillé comme celui de l'albumine coagulée, mais gélatineux a peu près comme un précipité d'alumine. Si aussitôt que le précipité est formé on y ajoute de l'eau, tout se redissout instantanément, ce qui est bien différent de ce

qui arrive pour le blanc d'œuf ou les albumines qu'on en isole ou pour l'albumine du sérum; dès que l'alcool les a précipitées, elles sont devenues définitivement insolubles. Mais bientôt on s'aperçoit que la quantité de matière soluble diminue rapidement. Dans cet état on a jeté sur le filtre, et constaté que l'alcool ne troublait plus le liquide filtré. Le précipité a été longtemps lavé avec de l'alcool à 80-82° cent., après quoi il a été bien essoré et délayé dans l'eau; la bouillie obtenue n'est pas blanc mat comme le serait une masse semblable d'albumine coagulée ordinaire, mais opaline comme l'alumine dans les mêmes circonstances. Le mélange, jeté sur un filtre, a été lavé à l'eau tant que quelque chose entra en solution.

Propriétés de la partie soluble dans l'eau du précipité formé par l'alcool. — Les liqueurs du traitement précédent ont été concentrées à l'étuve à 40-45°. Les liqueurs concentrées sont légèrement opalines; étant filtrées, elles sont aisément observables. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ,22 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},204, \text{ cendres } 0^{gr},006, \ [\alpha]_j = 54^\circ,4 \searrow.$$

Était-ce là une matière unique? Pour m'en assurer, j'ai reprécipité la solution par l'alcool, etc. Le précipité essoré étant repris par l'eau, tout ne se dissout pas; il y a encore un léger résidu. La solution, convenablement concentrée à 40-45°, a fourni le résultat suivant :

$$\alpha_j = 2^\circ,66 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},136, \text{ cendres } 0^{gr},0008, \ [\alpha]_j = 48^\circ,9 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire a diminué. Je note que la solution, avec cette concentration, commence à se coaguler en flocons à 61°; la coagulation est complète à 75°, et les flocons s'agglomèrent.

La solution a, une fois de plus, été précipitée par l'alcool, etc.

Le précipité essoré étant repris par l'eau, presque tout se dissout; mais il y a encore un peu de matière insoluble. Le solution, convenablement concentrée à 40-45°, a été observée. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,22 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},24, \text{ cendres } 0^{gr},0008, \; [\alpha]_j = 43°,9 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire a encore diminué. Je n'ai pas poussé plus loin la précipitation, voulant conserver une partie de la solution pour des essais dont il sera parlé plus loin, et pour constater la fonction du produit, qui est réellement une zymase.

Couches externes et moyennes ou molles du cristallin. — La partie externe, séparée autant que possible de la partie centrale, a été traitée comme il vient d'être dit. La matière restée soluble après la précipitation par l'alcool et après quatre reprécipitations a donné, après concentration convenable de la solution :

$$\alpha_j = 2° \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},123, \text{ cendres } 0^{gr},005, \; [\alpha]_j = 40°,7 \searrow.$$

Couches centrales ou dures du cristallin. — La matière soluble obtenue comme précédemment, après deux reprécipitations par l'alcool, a donné une solution qui a fourni le résultat suivant :

$$\alpha_j = 2°,3 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},126, \text{ cendres } 0^{gr},005, \; [\alpha]_j = 45°,6 \searrow.$$

Après avoir prélevé sur ces solutions la quantité nécessaire aux expériences dont il va être question, le reste a été évaporé à l'étuve à siccité. La matière sèche, réduite en plaques grenues, pesait 2 grammes; elle a été dissoute dans l'eau; une quantité notable de matière a refusé de se dissoudre, soit que la masse contînt encore d'autre matière albuminoïde, soit qu'il y ait eu coagulation partielle; sur quoi il y aura à se prononcer plus loin. Quoi qu'il

en soit, la solution bien limpide a fourni le pouvoir rotatoire que voici :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}55 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}204, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0009, \; [\alpha]_j = 41^\circ{,}1 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire de la matière qui reste soluble après tous ces traitements peut donc être considéré comme étant égal à 41°.

Dans ces conditions nouvelles, j'ai encore déterminé le point de coagulation de la matière dissoute. La solution contenue dans un tube de verre, la boule du thermomètre y étant complètement immergée, le tout a été chauffé dans un bain d'eau, dont la température a été progressivement élevée. Le thermomètre extérieur étant à 70°, l'intérieur marquant 55°, la liqueur a commencé à louchir; à 60° les flocons ont apparu, à 70° la coagulation était complète.

De tous ces faits il résulte que la matière soluble du cristallin qui conserve sa solubilité après la précipitation par l'alcool est d'abord un mélange, qui finit par être réduit en un produit que l'alcool ne coagule plus, mais qui est coagulable à une température assez peu élevée.

De la fonction chimique de la matière qui reste soluble après la précipitation par l'alcool. — La solution qui a donné le pouvoir rotatoire 43°,9 ↘ contient une zymase. La quantité de matière soluble correspondant à environ vingt cristallins a été ajoutée à 20^{cc} d'empois au 30^{c}.

La fluidification a été opérée lentement, mais complètement. Au bout de douze heures, à la température de 40° à 45°, tout était dissous.

La liqueur étant portée à l'ébullition, la matière albuminoïde se coagule, et la solution filtrée a donné :

$$\alpha_j = 6^\circ{,}4 \nearrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}076, \; [\alpha]_j = 210^\circ{,}5 \nearrow.$$

La solution se colore en bleu par l'iode; elle contient deux modifications solubles de la fécule.

Dans une seconde expérience on a employé 8^{cc} des solutions réunies avant la dessiccation; on les a ajoutés à 40^{cc} d'empois au 30e. Moins d'une heure après, la fluidification était faite. Laissé réagir à la température de 40-45° pendant seize heures. Par l'ébullition de la liqueur la matière albuminoïde se sépare en flocons, et la liqueur observée donne :

$$\alpha_j = 6^{\circ} \swarrow, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},153, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \quad [\alpha]_j = 196^{\circ} \swarrow.$$

La solution se colore en violet par l'iode, et elle réduit le réactif cupropotassique à l'ébullition; elle contient de la fécule soluble et peut-être de la glucose.

La matière qui possède le pouvoir rotatoire — 41° et la propriété de fluidifier l'empois de fécule mérite d'être désignée par un nom qui rappelle à la fois son origine et sa fonction. Il est vrai que son pouvoir rotatoire est le même que celui de la *galactozymase* de lait de vache, que j'ai trouvé égal à — 40°,7. Mais, jusqu'à ce que l'identité soit établie sous d'autres rapports, en suivant les traces de M. Fremy, je la nomme *phacozymase,* car *cristallozymase* serait un mot hybride.

Il reste maintenant à savoir si la matière qui est devenue insoluble dans la purification de la phacozymase, soit pendant l'évaporation, soit dans les reprécipitations par l'alcool, est une modification de celle-ci ou une matière spéciale.

Tous les produits devenus insolubles de cette façon ont été réunis, et je leur ai cherché un dissolvant. L'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau en est un. La solution se fait aisément, à froid pour les précipités récents, à une douce chaleur pour la matière desséchée. La solution parfaitement incolore et limpide a donné :

$$\alpha_j = 3^{\circ},1 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$v = 0^{gr},128, \text{ cendres } 0^{gr},001, \quad [\alpha]_j = 60^{\circ},5 \searrow.$$

Mais le poids p déterminé par la dessiccation à 130-140° de température est, comme nous le verrons plus loin, celui d'une combinaison acétique que la matière contracte et qui résiste à l'action de la chaleur. Dans les conditions de la présente expérience, la combinaison acétique contenait 18 p. o/o d'acide acétique. Si l'on calcule avec cette donnée la quantité de matière active que contiennent les $0^{gr},128$ du composé acétique, on trouve $p' = 0^{gr},105$; le pouvoir rotatoire devient alors $[\alpha]_j = -73°,8$; c'est cette valeur qui exprime le vrai pouvoir de la matière albuminoïde. Nous discuterons ce résultat; en attendant, il explique pourquoi le pouvoir rotatoire de la phacozymase diminue à mesure qu'on la débarrasse de la partie qui devient insoluble par l'action de l'alcool ou par la dessiccation.

Occupons-nous de la partie que l'alcool coagule.

Cristalbumine. — C'est le nom que j'attribue à la matière albuminoïde du cristallin que l'alcool rend peu à peu insoluble. Cette matière est celle que les chimistes ont surtout en vue, car elle est la plus abondante et la plus voisine de l'albumine ordinaire. Le nom de cristalline lui conviendrait, mais ce nom a été donné au mélange que l'on obtient en coagulant par la chaleur la solution aqueuse du cristallin, et on l'a fait synonyme de globuline.

La cristalbumine est caractérisée par la propriété de devenir insoluble par l'alcool, mais peu à peu, et pas instantanément comme l'albumine de l'œuf ou du sérum. Elle est caractérisée, en outre, par cette autre propriété : la combinaison qu'elle contracte avec l'oxyde de plomb, lorsqu'on précipite la solution par l'extrait de saturne, n'est pas décomposée par l'acide carbonique. Elle se distingue nettement des albumines du sang et du blanc d'œuf, en ce que sa combinaison acétique est facilement soluble dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Mais ce qui la distingue et la caractérise éminemment, c'est son pouvoir rotatoire.

Il est très difficile de la débarrasser de toute trace de phacozymase. Il faut la délayer dans beaucoup d'eau, filtrer et laver long-

temps, pour l'obtenir pure et d'un pouvoir rotatoire constant. Lorsqu'elle a été bien lavée, elle apparaît comme une masse gélatineuse opaline; c'est cet état gélatineux qui rend son lavage aussi difficile que celui de l'alumine. La matière ainsi préparée et encore humide se dissout instantanément dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La solution est parfaitement fluide, dépourvue absolument de viscosité; d'abord un peu fluorescente, elle devient parfaitement limpide si on la passe sur un peu de charbon animal lavé à l'acide.

Pouvoir rotatoire de la cristalbumine. — La solution acétique a donné :

$$\alpha_j = 7°,37 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},263, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 70°,05 \searrow.$$

Ce pouvoir rotatoire est celui de la combinaison acétique.

La même solution a été observée quelques jours plus tard; mais la valeur de p a été déterminée en opérant la dessiccation dans le vide, sur la chaux vive, à la température d'environ 25°. J'ai obtenu :

$$\alpha_j = 7°,44 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},263, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 70°,8 \searrow.$$

L'évaporation dans le vide sec sur la chaux vive a conduit au même résultat, mais cela dépend de la durée; en effet, on peut obtenir pour p des valeurs différentes, plus fortes, alors même que la matière paraît très sèche, pulvérisable et dépourvue d'odeur acétique.

Encore une fois, la combinaison acétique n'est pas assez stable pour qu'elle puisse servir à la détermination rigoureuse du pouvoir rotatoire.

Comme c'est à la cristalbumine que j'ai d'abord appliqué la méthode générale décrite au chapitre premier, p. 61, les détails suivants ne sont peut-être pas superflus.

La cristalbumine a été desséchée jusqu'à pesée constante entre 120° et 130°. On dissout aussitôt 1gr,703 de la matière dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau; la solution se fait lentement à froid, et s'achève à 100°. La solution, ramenée à 15°, n'est pas assez transparente; elle ne se clarifie pas par le repos; il faut la filtrer. Trouvé :

$$\alpha_j = 5°,43 \searrow, \ l = 2, \ v = 45^{cc}, \ p = 1^{gr},703, \ [\alpha]_j = 71°,7 \searrow.$$

Pour contrôler ce résultat, la solution a été de nouveau observée le lendemain; p a été déterminé en évaporant 5^{cc} de la solution et desséchant à 140°. Trouvé :

$$\alpha_j = 5°,54 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},202, \ [\alpha]_j = 68°,56 \searrow.$$

Comme on le voit, ce pouvoir rotatoire, qui est celui de la combinaison acétique, est presque aussi grand que le précédent. Cela ne s'explique que par une perte de matière, due à la filtration et que le volume filtré contient en moins. En effet, si nous considérons cette dernière opération, et si nous supposons qu'on en retranche l'acide acétique, la différence représentera le poids de la matière active [1]. Le produit de la dessiccation contenait 15,1 p. 0/0 d'acide $C^4H^3O^3,HO$. Or, si l'on fait la correction en retranchant de $p = 0^{gr},202$ une quantité proportionnelle de $C^4H^3O^3,HO$, il reste $p' = 0^{gr},172$ et, si les autres données sont les mêmes, on a :

$$\alpha_j = 5°,54 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p' = 0^{gr},172, \ [\alpha]_j = 80°,5 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire ainsi calculé est vraiment le pouvoir rotatoire de la cristalbumine, ainsi que l'on va voir.

Si la combinaison acétique était de composition invariable, il suffirait de déterminer une fois pour toutes la composition de cette

[1] Une matière albuminoïde est une amide, ou un composé amidé, peu importe, qui fonctionne comme un alcaloïde. Or un composé acétique semblable aurait pour formule $A,C^4H^3O^3,HO$ (A étant la matière albuminoïde). Si l'acide est enlevé, A reparaît.

combinaison et, à l'aide de la correction fondée sur cette invariabilité, on arriverait aisément au pouvoir rotatoire vrai, rapporté à la matière active elle-même. Mais on vient de voir qu'on n'obtient pas des résultats absolument comparables, même lorsque la dessiccation est faite dans les mêmes conditions de température. Bref, il faut dans chaque cas déterminer la quantité d'acide acétique de la combinaison, ou bien trouver un moyen de se débarrasser de l'acide, afin de pouvoir peser la matière active restée pour résidu. Or, nous le savons, cela est très facile, puisque l'eau détruit la combinaison et que l'acide acétique est volatil. Voici deux expériences qui démontrent cette destructibilité et permettent, sans analyse élémentaire, de se faire une idée des quantités énormes d'acide acétique que certaines matières albuminoïdes peuvent fixer.

$0^{gr},707$ de matière séchée dans le vide jusqu'à poids constant sont dissous dans l'acide acétique. La solution étant concentrée à douce chaleur [1], on achève de la sécher dans le vide sur la chaux vive. On l'y laisse pendant huit jours. Deux pesées à un jour d'intervalle étaient identiques. Poids du composé acétique $0^{gr},834$. La matière est incolore et en plaques adhérentes à la capsule; elle est absolument dépourvue d'odeur. L'augmentation est de près de 18 p. 0/0 du poids de la cristalbumine employée et, si l'augmentation était due à l'acide acétique, le composé en contiendrait 15,2 p. 0/0. Or, en distillant les $0^{gr},834$ avec de l'eau, que l'on renouvelle aussi souvent que le produit distillé est acide, on trouve qu'il faut $2^{cc},25$ de potasse au titre de 47/1000 pour la saturation de la liqueur acide distillée, soit $0^{gr},135$ d'acide $C^4H^3O^3,HO$ et 16,1 p. 0/0 dans la combinaison acétique. A moins d'un centième près, les deux résultats se confondent.

[1] On a donné, comme un des caractères de la caséine, de former des pellicules pendant qu'on en évapore les solutions, et l'on a conclu que l'albuminate de potasse était vraiment de la caséine, parce que la solution se recouvrait pareillement de pellicules pendant qu'on l'évaporait; eh bien! la solution acétique de cristalbumine forme également des pellicules pendant qu'on l'évapore à chaud. Dans le vide, la solution se concentre et devient sirupeuse, sans former de pellicules.

Voici une autre expérience qui donne la loi suivant laquelle se fait la décomposition par l'eau à la température de l'ébullition, et en même temps fait voir que l'acide fixé peut être plus abondant dans le composé si la dessiccation a été arrêtée plus tôt. La solution acétique de cristalbumine a été évaporée incomplètement, puis séchée sur la chaux vive. On a arrêté l'opération dès que la matière est devenue sèche et pulvérisable. Il y avait 0gr,81 de matière; elle n'avait plus qu'une imperceptible odeur acétique. La distillation a été faite au bain de chlorure de calcium dans un appareil dans lequel on pouvait renouveler l'eau sans l'ouvrir. On distillait chaque fois à siccité 60cc de liquide. La saturation des divers produits distillés a été faite avec une liqueur titrée de potasse contenant 47/1290. Voici les résultats :

Distillations.	Eau.	Potasse.
1re...............	60cc.............	3cc,7
2e...............	60..............	0 ,9
3e...............	60..............	0 ,2
4e...............	60..............	0 ,05
5e...............	60..............	0 ,001
	Potasse......	4 ,851

Soit, acide acétique $C^4H^3O^3,HO$, 0gr,2256. Ainsi, dans ce cas particulier, la quantité d'acide acétique fixé s'élève jusqu'à 27,85 p. 0/0.

Lorsque la dessiccation à 140° est poussée très loin, la quantité d'acide retenu peut descendre à 10 p. 0/0 et au-dessous.

Il est visible, d'après ces résultats, que, si l'on ne peut pas prendre en considération le pouvoir rotatoire de la combinaison acétique, on peut détruire cette combinaison, et que, par l'action répétée de l'eau à la température de 100°, on peut expulser la totalité de l'acide acétique qu'elle contient; par suite, le résidu du traitement, lorsque l'eau ne devient plus acide et que la dessiccation a ensuite été achevée à 140°, représente le poids réel de la matière active que la combinaison acétique contenait.

Une nouvelle détermination du pouvoir rotatoire de la cristal-

bumine a été faite dans ces conditions. La solution acétique de la matière d'une nouvelle préparation a donné, après la destruction de la combinaison acétique :

$$\alpha_j = 4^\circ \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},1245, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 80^\circ,3 \searrow.$$

Le poids p a été déterminé comme ceci : 5^{cc} de la solution ont été évaporés au bain de sable, dans une capsule de platine à fond plat, jusqu'à siccité complète. On a versé dans la capsule, à cinq reprises différentes, 5^{cc} d'eau ; évaporé chaque fois à siccité et porté la température à 140°. La première eau rougissait vivement le papier de tournesol; les suivantes, de moins en moins; la cinquième ne produisait plus d'effet sur le papier bleu sensible. Alors on fait la pesée sur une excellente balance, on incinère et l'on retranche le poids des cendres.

J'ai essayé de contrôler ce résultat en cherchant à déterminer le pouvoir rotatoire dans un autre dissolvant. La cristalbumine encore humide se dissout dans l'ammoniaque très étendue, lentement, mais complètement; malheureusement on ne peut pas obtenir de solutions concentrées. Telle que je l'ai obtenue, elle m'a donné, moyenne de dix lectures concordantes :

$$\alpha_j = 0^\circ,95 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},062, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 76^\circ,6 \searrow.$$

La matière ainsi caractérisée méritait bien le nom que je lui ai donné, et l'on voit qu'elle ne peut pas être confondue avec la caséine.

Et maintenant tous les faits s'expliquent. 1° Le pouvoir rotatoire de la solution aqueuse directe du cristallin représente sensiblement le pouvoir rotatoire du mélange de phacozymase et de cristalbumine. 2° Si le pouvoir rotatoire de la phacozymase est d'abord trop élevé, c'est que cette matière retient un peu de cristalbumine en solution. 3° Si les produits insolubles que l'on sépare

dans les purifications de la phacozymase sont d'un pouvoir rotatoire plus faible que celui de la cristalbumine, c'est qu'ils retiennent un peu de phacozymas.

J'ajoute qu'il résulte de dosages qui ne peuvent être qu'approximatifs que, pour 3gr de cristalbumine, il y a environ 0gr,7 de phacozymase pure.

En résumé, la cristalbumine diffère de l'albumine de l'œuf de poule et de celle du sérum, non seulement par le pouvoir rotatoire et les autres propriétés déjà indiquées, mais aussi par l'action de l'acide acétique et de l'ammoniaque; en effet :

1° Lorsqu'on essaye de dissoudre l'albumine du blanc d'œuf coagulée par l'alcool dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, il semble se faire une solution, mais elle est visqueuse comme une gelée. Il se fait bien une combinaison acétique, que l'on peut obtenir sèche, mais, même après avoir fait bouillir l'apparente solution, si l'on essaye de filtrer, peu de chose traverse le filtre, et celui-ci retient la combinaison sous l'aspect d'une gelée tremblotante.

2° La cristalbumine se dissout dans l'ammoniaque; l'albumine coagulée s'y gonfle seulement.

Par rapport à l'acide acétique et à l'ammoniaque, c'est de la caséine que la cristalbumine se rapproche le plus; mais la caséine s'y dissout bien plus facilement, en y prenant l'aspect que prend la gomme dans l'eau.

Sur la matière des fibres cristalliniennes. — La masse insoluble du cristallin qui reste comme une bouillie sur le filtre, après l'extraction des parties solubles, se compose d'un amas de fibres ou débris de fibres, de rares cellules et d'une foule de granulations moléculaires très petites. Les fibres sont composées de tubes creux qui contiennent sans doute de la matière albumineuse. Au microscope ces fibres ressemblent d'une manière étonnante au mycelium de certaines moisissures. Les masses insolubles de la partie molle sont plus difficiles à laver que celles de la partie dure. Les gra-

nulations moléculaires sont plus abondantes dans la partie molle que dans la partie dure. MM. Fremy et Valenciennes ont noté que ces fibres ne décomposent pas l'eau oxygénée et ne possèdent pas cette propriété de la fibrine.

Contrairement à l'opinion de M. Kölliker, j'ai observé que ces fibres se dissolvent aisément dans l'acide chlorhydrique faible (à 1 ou 2 millièmes). Les tubes se gonflent d'abord énormément, de façon qu'on ne les distingue plus sous le microscope; mais, si l'on ajoute de la teinture d'iode à la préparation, sur le porte-objet, ils deviennent de nouveau apparents, quoique déformés, avant de disparaître.

MM. Fremy et Valenciennes ont reconnu que les fibres cristalliniennes présentent la composition des substances albumineuses.

J'ai essayé de déterminer le pouvoir rotatoire de la matière de ces fibres, en opérant séparément sur celle de la partie externe et de la partie centrale.

Les deux matières ont été lavées à grande eau, par décantation et sur le filtre. Cette opération, très longue, doit être faite dans l'eau phéniquée ou créosotée. Le lavage étant complet, la matière essorée à été traitée par l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau; elle se gonfle d'abord et se dissout en grande partie. Les liqueurs filtrées ne peuvent être observées qu'après avoir été passées sur du charbon animal; alors elles sont d'une limpidité parfaite. J'ai trouvé pour la combinaison acétique séchée à 140° :

Pour les fibres de la *portion externe :*

$$\alpha_j = 3^{\circ}\searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},116,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 63^{\circ},6\searrow;$$

Pour les fibres de la *partie centrale :*

$$\alpha_j = 3^{\circ},81\searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},148,\ \text{cendres}\ 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 64^{\circ},36\searrow.$$

Il s'agit donc bien de la même substance.

Les deux solutions ont été réunies, concentrées à l'étuve et de nouveau observées; p a été déterminé par dessiccation à l'étuve sur la chaux vive jusqu'à poids constant. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ,67 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},201, \text{ cendres } 0^{gr},002, \quad [\alpha]_j = 58^\circ,1 \searrow.$$

La combinaison acétique est variable comme celles des autres albuminoïdes. Pour avoir le poids de la matière active que contient p, j'ai opéré comme ci-dessus. Les pesées successives, après l'action de l'eau et dessiccation à 140°, ont été : 0gr,175; 0gr,170; 0gr,155; 0gr,155. L'eau ajoutée une dernière fois ne rougissait plus le papier de tournesol sensible. Séché encore une fois à 140°, pesé et incinéré. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^\circ,67 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},153, \text{ cendres } 0^{gr},002, \quad [\alpha]_j = 76^\circ,3 \searrow.$$

Ce pouvoir rotatoire est sans doute celui d'un mélange, car les fibres cristalliniennes sont quelque chose d'organisé, des tubes dont les lavages n'auraient pas enlevé tout le contenu.

J'ai dit plus haut que les fibres cristalliniennes disparaissent dans l'acide chlorhydrique très étendu. Après lavage complet, celles des couches superficielles et celles des couches profondes ont été séparément traitées par l'acide chlorhydrique à 2 millièmes. Il s'est fait une solution louche, qui a été filtrée. Il y a sans doute une différence de structure entre les deux sortes de tubes, car la filtration est plus rapide pour la solution correspondant aux fibres centrales. Mais cela peut tenir aussi à ce que les granulations moléculaires sont plus abondantes dans les couches molles. Quoi qu'il en soit, les deux solutions chlorhydriques ont été précipitées par l'ammoniaque très étendue, qu'il ne faut pas employer en excès, car la séparation du précipité en serait rendue plus difficile. Malgré tout, le précipité se sépare plus facilement de la solution

correspondant à la partie dure que de celle de la partie molle; il est même nécessaire pour celle-ci d'ajouter un peu d'alcool au mélange. Enfin j'ai observé que le précipité relatif à la partie dure est plus opaque, plus blanc mat que l'autre, qui paraît plus gélatineux. Mais ce sont là des différences de peu d'importance, et les deux précipités, bien lavés à l'eau et bien essorés, ont été dissous dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Les solutions, filtrées, incolores et limpides ont donné :

Pour le précipité de la *partie molle :*

$$\alpha_j = 4^\circ{,}99 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}155,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}0005,\ [\alpha]_j = 80^\circ{,}5 \searrow;$$

Pour le précipité de la *partie dure :*

$$\alpha_j = 4^\circ \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}125,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}0004,\ [\alpha]_j = 80 \searrow.$$

Dans les deux cas, p a été obtenu après cinq actions de l'eau et dessiccation à 140°.

Ainsi, malgré quelques légères différences physiques, qui peuvent être accidentelles, la matière chimique des tubes, dans toute la masse du cristallin, est la même.

On ne manquera pas de remarquer qu'il y a une différence entre le pouvoir rotatoire que je viens de déterminer et ceux de l'opération avec la solution acétique des fibres en totalité. Il était naturel de penser que cela tenait, ou bien à quelque matière que l'acide chlorhydrique n'aurait pas dissoute, ou à quelque matière que l'ammoniaque n'aurait pas précipitée de la solution chlorhydrique. C'est cette dernière supposition qui a été trouvée la vraie.

Les liqueurs ammoniacales séparées des deux précipités que je viens d'examiner ont été concentrées au bain-marie. Le produit concentré, en partie coagulé, est traité par l'alcool. Les parties coa-

gulées et précipitées ont été recueillies et lavées à l'eau. La matière bien lavée, peu abondante, a été dissoute dans la plus petite quantité possible d'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La solution, incolore et bien limpide, a donné, après destruction de la combinaison acétique par cinq actions de l'eau et dessiccation à 140°, le résultat suivant :

$$\alpha_j = 1°,78 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},16, \text{ cendres nulles}, \; [\alpha]_j = 55°,6 \searrow.$$

Ainsi la partie des fibres cristalliniennes insoluble dans l'eau est un mélange. On s'explique ainsi pourquoi le pouvoir rotatoire de la solution des fibres en totalité est plus petit que celui du produit précipité par l'ammoniaque de la solution chlorhydrique.

Maintenant on peut se demander s'il s'agit là d'un terme de plus dans le cristallin. Mais, comme il importe de ne pas augmenter sans motif les entités, je ferai remarquer que ce dernier pouvoir rotatoire est sensiblement le même que celui du mélange de phacozymase et de cristalbumine qui a été signalé plus haut. Rien n'empêche donc d'admettre qu'un mélange de ces deux substances reste dans les tubes, et comme elles sont solubles dans l'ammoniaque, elles n'en ont pas été précipitées de la solution chlorhydrique.

Il nous reste à examiner si la substance que l'ammoniaque précipite de la solution chlorhydrique des fibres du cristallin est nouvelle et particulière. Son pouvoir rotatoire est le même que celui de la cristalbumine.

C'est ici un de ces cas embarrassants où se pose d'une façon impérieuse la question d'isomérie et d'espèce. L'analyse élémentaire et l'analyse des produits de dédoublement pourraient seules trancher la question. D'analyses élémentaires je n'ose pas en publier sans les avoir répétées et vérifiées. Comment en serait-il autrement lorsqu'on voit un chimiste français mettre en doute les analyses de MM. Dumas et Cahours, si souvent vérifiées et sur

lesquelles, en les confirmant, M. Lieberkühn avait pu se fonder pour essayer de fixer la formule et l'équivalent de l'albumine ?

Pourtant, si cette matière, par sa destination comme par son insolubilité naturelle, n'est pas la même substance que la cristalbumine ou n'en est qu'une variété, elle mérite un nom qui rappelle au moins son origine : je lui donne celui de *cristalfibrinine*.

En résumé, le cristallin contient trois matières : deux naturellement solubles, qui sont nettement distinguées par leurs pouvoirs rotatoires, et l'une par sa fonction spéciale de zymase; une insoluble, dont le pouvoir rotatoire est le même que celui d'une des matières albumineuses solubles que je viens de rappeler.

Que ces matières soient de nature albuminoïde, cela ne saurait faire aucun doute. Les analyses élémentaires qui ont été faites de la matière soluble coagulée dans sa totalité, celle qui a été faite par M. Fremy de la plus soluble, qu'il a nommée *métalbumine,* et qui probablement n'était autre que la phacozymase, répondent à la composition générale des matières albumineuses. Pour ce qui est des fibres, elles n'ont été analysées que par M. Fremy; il a trouvé qu'elles présentent la composition des mêmes matières, mais il estime que leur substance ne saurait être confondue avec elles. Après une telle autorité, il faut suspendre son jugement. L'analyse de la cristalfibrinine et son étude plus attentive pourront fixer la place qu'elle doit occuper.

Il y a une particularité très digne d'attention, relative à toutes les matières cristalliniennes dont j'ai déterminé les pouvoirs rotatoires : c'est la difficulté d'obtenir avec elles la coloration bleue ou violette que l'albumine donne si facilement avec l'acide chlorhydrique fumant. M. Fremy a même observé que cette coloration ne se manifeste ni avec la métalbumine ni avec l'autre albumine. Elle ne se manifeste pas, en effet, lorsque le traitement est fait à froid. J'ai mis beaucoup d'insistance à réaliser cette réaction. Pour que la coloration se produise, soit avec la phacozymase, soit avec la cristalbumine, il faut les dissoudre dans un grand excès d'acide chlorhydrique fumant, à chaud, et porter

la solution à l'ébullition pendant quelques secondes. Alors la coloration violette se développe bientôt, nette et franche. Il en est de même des mélanges, dont le pouvoir rotatoire était — 54° et — 55°.

Quant à la cristalfibrinine, elle produit aussi la coloration violette dans ces circonstances, mais, toutes choses égales d'ailleurs, avec moins d'intensité. C'est un fait qui est favorable à la manière de voir de M. Fremy et qui impose la réserve.

CONCLUSIONS.

Je crois être fondé à soutenir que le cristallin contient trois principes immédiats définis, qui sont :

1° La *phacozymase*. C'est une substance qui reste soluble dans l'eau après qu'elle a été précipitée par l'alcool. Sa solution, dans un certain état de concentration, commence à se coaguler vers 55 degrés centigrades. Sa solution dans l'acide chlorhydrique fumant se colore en violet après qu'on l'a portée à l'ébullition pendant quelques secondes. Son pouvoir rotatoire est :

$$[\alpha]_j = 41° \searrow .$$

Elle fluidifie l'empois de fécule et peut produire la transformation en dextrine et même en glucose; c'est-à-dire qu'elle est une matière albuminoïde de l'ordre des zymases, plus ou moins analogue à la diastase.

2° La *cristalbumine*. Elle devient insoluble dans l'eau lorsqu'elle a été précipitée par l'alcool de sa solution. Mais cette insolubilité ne se manifeste pas instantanément, car au moment de la précipitation, si l'on ajoute de l'eau, elle se redissout. Elle développe la coloration violette par l'acide chlorhydrique fumant, après l'ébullition de la solution. Son pouvoir rotatoire en solution acétique est :

$$[\alpha]_j = 80°,3 \searrow ,$$

et en solution ammoniacale :

$$[\alpha]_j = 76°,6 \searrow .$$

Les solutions de phacozymase et de cristalbumine sont précipitées par l'extrait de saturne et par l'extrait de saturne ammoniacal. Ces précipités, contrairement à ce qui arrive pour les albumines du blanc d'œuf et du sérum sanguin, ne sont pas décomposables par l'acide carbonique.

Les deux pouvoirs d'inégale grandeur de la phacozymase et de la cristalbumine sont tels que leur moyenne exprime sensiblement le pouvoir rotatoire de leur mélange dans la solution des parties solubles du cristallin. Cette solution, directement observée, a donné le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_j = 47^\circ,1 \searrow.$$

3° La *cristalfibrinine*. Le pouvoir rotatoire des fibres cristalliniennes en solution acétique est :

$$[\alpha]_j = 76^\circ,3 \searrow.$$

Mais c'est là le pouvoir rotatoire d'un mélange. La cristalfibrinine est le composé insoluble que l'ammoniaque précipite de la solution chlorhydrique de ces fibres. La cristalfibrinine, dissoute dans l'acide chlorhydrique fumant, ne se colore que faiblement en violet après quelques secondes d'ébullition. Son pouvoir rotatoire en solution acétique est :

$$[\alpha]_j = 80^\circ,2 \searrow,$$

le même que celui de la cristalbumine.

Tels sont les faits. Ils conduisent : 1° à l'égard du cristallin, à admettre, dans sa partie soluble, deux matières albuminoïdes distinctes et, confirmant ainsi une ancienne observation de M. Fremy, à nettement séparer la matière insoluble des fibres cristalliniennes de la fibrine; 2° à l'égard des matières albuminoïdes, la question est plus haute, puisqu'elle touche au grave problème de l'unité substantielle de ces matières; ils obligent à affirmer leur pluralité spécifique.

Dans tout le cours de ce chapitre, je dois y insister en terminant, j'ai accordé une importance très secondaire au phénomène de la coagulation, mais j'ai donné une importance extrême à l'analyse immédiate et à la détermination des pouvoirs rotatoires, ne considérant une substance isolée comme pure que lorsque j'avais réussi à l'obtenir d'un pouvoir rotatoire constant.

Maintenant il est clair que l'on a eu tort de croire, avec M. Vindschgau, à l'identité de l'albumine du blanc d'œuf et de la prétendue *globuline* du cristallin, de même qu'à celle de la caséine, etc.

Le tableau suivant met en regard les pouvoirs rotatoires des matières albuminoïdes du blanc d'œuf et du lait et ceux des matières cristalliniennes qu'on a identifiées avec elles. La non-identité y apparaît éclatante.

Albumine du blanc d'œuf (en totalité)	$[\alpha]_j = 40° à 42°$
Primovalbumine du blanc d'œuf de poule....	$[\alpha]_j = 34°$
Secondovalbumine du blanc d'œuf de poule..	$[\alpha]_j = 53°,6$
Leucozymase du blanc d'œuf de poule......	$[\alpha]_j = 78°,6$
Caséine..............................	$[\alpha]_j = 110° à 130°$
Lactalbumine..........................	$[\alpha]_j = 54°,8$
Matières solubles du cristallin (en totalité)...	$[\alpha]_j = 47°,1$
Cristalbumine.........................	$[\alpha]_j = 80°,3$
Phacozymase..........................	$[\alpha]_j = 41°$
Cristalfibrinine........................	$[\alpha]_j = 80°,2$

CHAPITRE SIXIÈME.

LA FIBRINE DU SANG.

La fibrine a une littérature très étendue, que je ne veux pas même essayer de résumer, car rien n'est plus confus que son histoire, et quelquefois plus contradictoire. Il en est ainsi parce que l'on a vu dans la fibrine un principe immédiat défini, tandis qu'elle est quelque chose qui contient des éléments d'organisation. La fibrine varie d'ailleurs de propriétés suivant l'animal, l'âge et l'espèce de sang du même animal. Il ressort des analyses de MM. Dumas et Cahours que, même au point de vue de la composition élémentaire, il n'y a pas identité entre les fibrines, puisque celle de l'homme et celle du chien se sont montrées quelquefois plus riches en azote [1]. Dans ce qui suit il ne s'agira, sauf avis contraire, que de la fibrine de sang artériel et veineux de bœuf, telle qu'on l'obtient des abattoirs, et ensuite lavée, pour l'obtenir très blanche.

Voici ce qui, dans son histoire chimique, n'est pas controversé.

Elle est entièrement formée d'une substance insoluble dans l'eau froide, dans l'alcool et dans l'éther. Humide, elle perd 80 p. 0/0 de son poids dans le vide, et, séchée ainsi, elle n'absorbe plus toute l'eau qu'elle avait perdue; elle n'en reprend plus que trois fois son poids. (Chevreul.)

La fibrine possède la propriété singulière, découverte par Thénard, de décomposer l'eau oxygénée. Une température de 100°, dans l'eau bouillante, la lui fait perdre.

Sur la question de savoir si elle est soluble dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique étendu, les avis ont été pendant long-

[1] *Annales de chimie et de physique* (3), t. VI, p. 437.

temps partagés. On admet aujourd'hui sa solubilité dans l'acide chlorhydrique, mais, tandis que M. Bouchardat y voyait une solution de son *albuminose,* M. Würtz assure que « le corps dissous est la syntonine [1] ».

Relativement à l'apparence micrographique, il est très important de citer l'observation de MM. Leconte et Goumoens, qui y ont remarqué des granulations.

MM. Dumas et Cahours l'ont nettement distinguée de l'albumine coagulée, en démontrant qu'elle renferme incontestablement plus d'azote et moins de carbone qu'elle.

Les élèves de M. Liebig ont fait de grands efforts pour y trouver autant de carbone et d'azote que dans l'albumine; M. Scherer y a même trouvé plus de carbone. De nouvelles analyses ont donné raison à MM. Dumas et Cahours. Je ne reviens pas sur les confusions de Ch. Gerhardt, et j'entre en matière.

Action de la fibrine sur l'empois de fécule. — Certaines considérations m'ont porté à croire que la fibrine devait contenir quelque chose d'organisé. La fibrine que j'ai employée pour cette expérience provenait d'une vache de six à huit ans. La matière était parfaitement blanche, absolument dépourvue de taches rouges, et l'on s'était assuré que 100^{cc} des dernières eaux de lavage ne contenaient pas 0^{gr},001 de matière organique. 5 grammes de cette fibrine humide sont introduits dans l'empois de fécule au 30e. Le mélange a été légèrement créosoté et mis à l'étuve (40-45° cent.). L'empois a été lentement fluidifié, mais complètement; il y a eu formation de fécule soluble. Je n'examine pas ce que sont devenues les granulations moléculaires de la fibrine; je constate seulement le fait de la fluidification de l'empois par une matière dont l'insolubilité est absolue. Nous rechercherons plus loin si la cause de cette propriété n'est pas la même qui, dans la fibrine, décompose l'eau oxygénée.

[1] Würtz, *Traité de chimie biologique*, p. 96.

Fibrine et acide acétique. — La fibrine, introduite dans une grande quantité d'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, bien exempt d'acides chlorhydrique et sulfurique, s'y gonfle sans se dissoudre, même après plusieurs mois, à la température ordinaire. Mais à la température d'environ 50° la dissolution s'est faite, et l'on a pu filtrer à chaud. La dissolution limpide a été précipitée par l'ammoniaque; toute la matière dissoute a paru être précipitée avant que la saturation fût complète. Les eaux mères et les eaux de lavage ont été évaporées; outre l'acétate d'ammoniaque, le résidu contient un peu de matière organique et beaucoup de matières minérales. Pour 22 grammes de fibrine il avait fallu 200^{cc} d'acide acétique.

Une partie de la solution acétique avait servi à prendre le pouvoir rotatoire de la matière dissoute. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique à 100° :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}3 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}2, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \ [\alpha]_j = 57^\circ{,}5 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}3 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}169, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \ [\alpha]_j = 68^\circ \searrow.$$

Si la dessiccation est opérée à plus de 110°, la matière brunit.

La solution de la fibrine dans l'acide acétique est fonction du temps : il ne suffit pas de chauffer à 60° pour que la solution s'opère, il faut attendre.

Fibrine et acide chlorhydrique. — M. Bouchardat a trouvé que la fibrine pouvait se dissoudre dans l'acide chlorhydrique très affaibli. Cette observation a été confirmée par MM. Dumas et Cahours, qui ont, en outre, indiqué les conditions de la dissolution,

savoir : un acide contenant plus d'un millième d'acide fumant et une température de 36°. Liebig a sans cesse nié la solubilité de la fibrine dans ces conditions. J'avais un grand intérêt théorique à étudier la question. J'ai fait deux séries d'expériences.

Première série. — Une même quantité de fibrine (60 grammes) est mise dans deux fioles contenant 1 litre d'eau distillée additionnée de $1^{cc},5$ d'acide chlorhydrique très concentré. L'une des fioles avait reçu 2 à 3 gouttes d'acide phénique liquide par 100^{cc} d'eau. Les deux fioles, bouchées, ont été abandonnées à elles-mêmes à la température ordinaire de Montpellier au mois de mars (15° à 18°). Quinze à vingt jours après, l'une des fioles a été examinée. Le contenu est en grande partie liquéfié; le liquide est un peu trouble: il y existe une multitude de granulations moléculaires en suspension. Jeté sur un filtre; la filtration n'est terminée qu'après une dizaine de jours. La fiole qui contenait la fibrine fluidifiée était celle qui n'était pas créosotée ou phéniquée.

Dans le même temps, le mélange qui était fortement phéniqué ne s'était pas liquéfié; la fibrine y était aussi gonflée que le premier jour.

Si le mélange est plus créosoté, la fluidification, pour la même température, est retardée, mais non empêchée, surtout si la température s'élève, comme au mois d'août à Montpellier.

Quoi qu'il en soit, la solution chlorhydrique filtrée, parfaitement limpide, étant traitée par l'ammoniaque étendue, fournit un précipité floconneux, blanc mat, qui a l'aspect de la caséine que l'on précipite des solutions alcalines étendues. Ce précipité représente-t-il toute la fibrine?

Dans une expérience on a dosé ce précipité. 60 grammes de fibrine humide contenant $11^{gr},5$ de matière sèche à 100° ont produit $7^{gr},6$ de ce précipité à 100°. Il ne représente donc pas toute la fibrine. Nous verrons qu'il faut tenir compte de ce que l'acide ne dissout pas et de ce que les eaux mères, séparées du précipité, tiennent en solution.

Seconde série. — Il résulte des études de la première série que la dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique est, comme pour l'acide acétique, fonction de la chaleur et du temps; et les expériences où l'on a fait intervenir la créosote ou l'acide phénique tendent à faire penser qu'il y a un troisième facteur. Mais, en outre, il m'est arrivé de manier des fibrines qui ne se dissolvaient pas dans l'acide aussi étendu que celui qui a été employé aux expériences de la première série.

Toutes les fibrines de bœuf, de chien, de porc, de mouton que j'ai maniées se dissolvent dans l'acide à 2/1000, à 3/1000, si l'on opère à 40° ou 45°.

J'ai pris le pouvoir rotatoire des solutions chlorhydriques ainsi formées. Le résultat exprime, sans doute, le pouvoir rotatoire d'un mélange et d'une combinaison chlorhydrique; mais il s'agissait de savoir si ce pouvoir était celui de l'albumine du blanc d'œuf.

Pouvoir rotatoire de la fibrine en totalité : il s'agit de la combinaison chlorhydrique entrée en solution.

Fibrine de vache (sang artériel et veineux). Dessiccation à 110-120° :

$$\alpha_j = 4°,15 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},144,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 72° \searrow.$$

Fibrine de mouton (sang artériel et veineux). Dessiccation à 110-120° :

$$\alpha_j = 3°,64 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},124,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 73°,3 \searrow.$$

Fibrine de porc (sang artériel et veineux). Dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 2°,61 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},18,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 72°,5 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire n'est pas celui de l'albumine du blanc d'œuf acidulé d'acide chlorhydrique. Mais on peut avoir la preuve directe qu'il s'agit là du pouvoir rotatoire d'un mélange. En effet, la solution a été mise à concentrer à l'étuve (40-45° cent.). A un moment donné, elle se prend en gelée; alors, jeté la masse sur un filtre; le liquide filtré, un peu coloré en rose, a été observé. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ,22 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},181, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 61^\circ,3 \searrow.$$

La matière devient violette au moment d'être sèche. La gelée qui se forme est parfaitement soluble dans l'eau froide.

Remarque. — Voici une observation qui prouve que l'on commettrait une erreur si l'on considérait les pouvoirs rotatoires précédents comme exprimant le pouvoir rotatoire réel des combinaisons chlorhydriques résultant de l'action de cet acide sur la fibrine.

Une fibrine de bœuf n'a pu être dissoute que par un acide à 2,5 à 3 millièmes. La solution limpide et incolore, concentrée à l'étuve, a donné, dessiccation à 100-110° :

$$\alpha_j = 5^\circ,9 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},223, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 66^\circ,1 \searrow.$$

Résultat qui diffère de plus de six unités du nombre moyen qui résulte des pouvoirs rotatoires précédents. La matière, en séchant, avait pris une teinte violette, ce qui n'avait pas été observé précédemment. Il est donc fort probable que, dans le cas présent, la combinaison contenait une plus grande quantité d'acide chlorhydrique. L'expérience suivante semble légitimer cette conclusion.

La solution chlorhydrique dont il s'agit a été additionnée de deux fois son volume d'alcool à 94° cent.; il n'y a pas de précipi-

tation, mais, si l'on ajoute de l'éther, il se forme un précipité blanc qui a été recueilli et lavé à l'alcool éthéré. La matière, essorée, se dissout dans l'eau à la façon de la gomme, en fournissant une solution superbe. Trouvé, après dessiccation à 100-110° :

$$\alpha_j = 4^{\circ} \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},145, \text{ cendres } 0^{gr},001, \; [\alpha]_j = 69^{\circ} \searrow.$$

Par la dessiccation la matière reste parfaitement incolore; c'est qu'une partie de l'acide chlorhydrique était restée en solution.

Les solutions chlorhydriques de la seconde série, comme celles de la première, précipitent par l'ammoniaque, et le précipité ne représente pas toute la quantité de fibrine employée. Celle-ci ne se dissout donc pas comme le ferait un principe chimique immédiat, mais les choses semblent se passer un peu comme pour le gluten ou l'amandine. En effet, les eaux mères et les eaux de lavage réunies, séparées du précipité que forme l'ammoniaque, contiennent notablement de matière albuminoïde en solution; enfin le filtre retient les granulations moléculaires que le microscope révèle dans la solution.

Remarquons donc qu'une portion non négligeable de la fibrine ne se dissout pas dans l'acide étendu et qu'outre la matière que l'ammoniaque précipite, il reste quelque chose en solution. Est-ce un dédoublement opéré par le concours combiné de l'acide et de la chaleur? Je néglige volontairement d'étudier ici le rôle des granulations moléculaires, me proposant de l'approfondir dans un autre travail.

Ce qui précède conduit à étudier trois substances comme produits de l'action de l'acide chlorhydrique et de la chaleur sur la fibrine :

La partie dissoute que l'ammoniaque précipite : *Fibrinine;*

La partie dissoute que l'ammoniaque ne précipite pas : *Fibrimine;*

La partie insoluble : *Granulations moléculaires de la fibrine.*

Fibrinine. — C'est le corps que l'on obtient en précipitant les solutions chlorhydriques de fibrine par l'ammoniaque. Le précipité, bien lavé à l'eau, encore humide, se dissout aisément dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau; le mélange, d'abord un peu gélatineux, se liquéfie à l'aide d'une douce chaleur. La solution filtrée est absolument limpide et incolore. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique à 100°:

$$\alpha_j = 3^\circ,6 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},163, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 55^\circ,2 \searrow;$$

b. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 3^\circ,6 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},133, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 67^\circ,7 \searrow.$$

Une autre détermination, sur un autre produit, a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ,8 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},141, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 67^\circ,3 \searrow.$$

On ne peut pas obtenir de solutions plus concentrées. Celle-ci était presque sirupeuse.

Pouvoir rotatoire dans le carbonate de soude. — La matière récemment précipitée se dissout dans une solution de carbonate de soude. La solution est un peu colorée et filtre lentement. Trouvé à 100° :

$$\alpha_j = 2^\circ,5 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},096, \text{ cendres } 0^{gr},044, \ [\alpha]_j = 65^\circ,1 \searrow.$$

Pendant l'évaporation, la liqueur se couvre de pellicules, comme les solutions de caséine.

J'ai essayé de déterminer directement le pouvoir rotatoire de la fibrinine. La matière a été d'abord bien lavée à l'eau, puis à l'alcool concentré, à l'éther, et enfin séchée dans le vide sec. Dans cet état la fibrinine est blanche, légère, pulvérisable entre les doigts. La dessiccation jusqu'à poids constant étant obtenue, la matière a été dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à 45-50°.

Sur un poids donné de la substance séchée à 140°, on a déterminé les cendres.

Dans la détermination suivante, la valeur de p est inscrite cendres déduites :

$$\alpha_j = 3°{,}37 \searrow,\ l = 2,\ v = 40^{cc},\ p = 1^{gr},\ [\alpha]_j = 67°{,}4 \searrow.$$

Pour faire un contrôle de la méthode, 10^{cc} sont évaporés; après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 110° et incinération, trouvé :

$$\alpha_j = 3°{,}37 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}251,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 67°{,}1 \searrow.$$

J'ai encore pris le pouvoir rotatoire de la fibrinine dans les circonstances suivantes :

A. La solution de fibrine dans l'acide chlorhydrique a été mêlée d'un peu d'alcool, avant de précipiter par l'ammoniaque. Le précipité, bien lavé à l'alcool et à l'eau, encore humide, se dissout très facilement dans l'eau très légèrement ammoniacale. Trouvé :

$$\alpha_j = 2°{,}59 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}18,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}0005,\ [\alpha]_j = 71°{,}9 \searrow.$$

A mesure que l'ammoniaque se dégage pendant l'évaporation, la matière semble se coaguler et prend l'apparence de l'albumine.

B. La solution chlorhydrique de cette fibrinine a été mêlée d'alcool et précipitée par l'éther. Le précipité se dissout sans résidu dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^{\circ},16 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},184, \text{ cendres } 0^{gr},0004, \; [\alpha]_j = 70^{\circ},1 \searrow.$$

Cette observation est curieuse, car le pouvoir rotatoire est celui d'une combinaison chlorhydrique.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DE LA FIBRININE.

La matière avait été lavée à outrance à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther, enfin séchée dans le vide à 140°.

I. $0^{gr},947$ de matière laissent $0^{gr},0016$ de cendres, soit 0,168 p. 0/0.

II. $0^{gr},3569$ de matière, cendres déduites, donnent $0^{gr},228$ d'eau et $0^{gr},685$ d'acide carbonique.

III. $0^{gr},3245$ de matière, cendres déduites, donnent $47^{cc},5$ d'azote à 17° et à $0^{m},757$, le gaz humide.

En centièmes.	
Carbone	52,34
Hydrogène	7,09
Azote	16,80

C'est la composition de la fibrine. Je trouve dans Ch. Gerhardt (t. IV, p. 466) l'indication suivante : « M. Baumhauer a confirmé les indications de M. Bouchardat quant à la solubilité partielle de la fibrine dans l'eau acidulée; le précipité produit par le carbonate d'ammoniaque dans la solution a donné à l'analyse :

Carbone	52,9
Hydrogène	6,9
Azote	15,9

« La matière n'a pas laissé de cendres par la calcination. Les nombres précédents sont fort rapprochés de la composition de l'albumine. »

Ces analyses sont à reprendre : je ne les donne qu'à titre de renseignements.

Sur la quantité d'acide acétique fixé par la fibrinine. — 0gr,525 de fibrinine produisent 0gr,72 de combinaison acétique, par évaporation de la solution et dessiccation dans le vide sur la chaux vive. Par distillation, comme à l'ordinaire, j'ai obtenu :

Combinaison acétique	0gr,72
Acide acétique	0 ,153
Acide acétique p. 0/0	21,3

Sur la quantité d'acide chlorhydrique que peuvent fixer la fibrine et la fibrinine.

I. Une solution de fibrine dans l'acide à 2,5 millièmes, opérée à 35-40° cent., est évaporée et séchée sur la chaux vive dans le vide. La matière avait, par points, pris une teinte violette :

Composé chlorhydrique de fibrine	0gr,335
Chlorure d'argent	0 ,143
HCl correspondant	0 ,0364
Acide chlorhydrique p. 0/0	10,86

II. Solution chlorhydrique de fibrine précipitée par l'alcool et l'éther. Le précipité est complètement soluble dans l'eau; c'est la solution qui a donné le pouvoir rotatoire — 69° ci-dessus. La solution, évaporée, séchée dans le vide sur chaux vive, etc. :

Composé chlorhydrique de fibrine	0gr,652
Chlorure d'argent	0 ,11
HCl correspondant	0 ,028
HCl p. 0/0	4,3

III. Fibrinine dissoute dans l'acide chlorhydrique à 2/1000, de façon qu'il y ait un grand excès de fibrinine non dissoute. Filtré. La solution évaporée et séchée dans le vide sur la chaux, etc. La matière sèche a l'apparence de la gomme :

Composé chlorhydrique de fibrinine	$0^{gr},85$
Chlorure d'argent	0 ,093
H Cl correspondant	0 ,0236
H Cl p. o/o	2,78

IV. La solution précédente, qui contient la combinaison chlorhydrique de fibrinine avec le moins d'acide possible, est traitée par l'acide chlorhydrique à 1/5 d'acide fumant; il détermine la formation d'un précipité blanc qui se dépose en masse. Le précipité essoré sur porcelaine dégourdie est mis à sécher dans le vide sur chaux vive, etc. La matière sèche a l'apparence cornée :

Composé chlorhydrique de fibrinine	$2^{gr},68$
Chlorure d'argent	0 ,90
HCl correspondant	0 ,23
HCl p. o/o	8,58

La fibrinine forme probablement des composés plus riches en acide chlorhydrique.

La fibrinine se dissout également dans l'acide chlorhydrique fumant, et la solution chauffée se colore rapidement en beau violet.

Fibrimine et produits qui ne sont pas précipités par l'ammoniaque de la solution chlorhydrique de la fibrine.

Les eaux mères et les eaux de lavage de la préparation de fibrinine sont concentrées au bain-marie. Pendant l'évaporation, il se sépare un produit coagulé; les liqueurs étant réduites à un petit volume, filtré pour séparer ce qui s'était coagulé. La solution, additionnée d'alcool, donne un précipité qui, lavé à l'alcool plus faible et essoré, se dissout en grande partie dans l'eau.

Il y a donc dans les eaux mères une matière qui se coagule et une matière qui reste soluble, même après la précipitation par l'alcool : c'est ce second produit que je nomme *fibrimine*. Ce produit ne préexiste sans doute pas dans la fibrine; on ne comprendrait pas qu'un produit aussi soluble existât dans un corps que l'on n'obtient pur qu'après de longs lavages.

Je dois dire qu'avant de distinguer la fibrimine dans le précipité que forme l'alcool dans les eaux mères concentrées, et remarquant que le produit ne se dissolvait pas complètement dans l'eau, j'avais cru que c'était là une albumine maintenue en solution grâce au chlorure d'ammonium, ou bien une modification de la fibrinine, rendue soluble ou maintenue en solution par ce même chlorure d'ammonium. C'est cette supposition qui m'a fait prendre le pouvoir rotatoire du précipité par l'alcool, en solution acétique. Trouvé :

a. Composé acétique, dessiccation à 100-110° :

$$\alpha_j = 2°,71 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},248, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 54°,5 \searrow;$$

b. Après destruction du composé acétique, dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 2°,71 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},197, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 68°,9 \searrow.$$

Ce résultat, capable de faire illusion au sujet de la fibrine, écartait absolument l'idée de l'albumine. Mais il y a là un mélange d'une matière soluble et d'une matière insoluble à pouvoirs rotatoires inégaux. Il fallait y prendre garde, car le mélange simule la solubilité; il ne faut considérer comme fibrimine que ce qui est soluble dans l'eau, même après plusieurs reprécipitations. En général, sur environ 600 grammes de fibrine humide on n'obtient guère que $1^{gr},2$ à $1^{gr},6$ de fibrimine pure.

Au lieu de concentrer les liqueurs et d'y appliquer la chaleur, ce qui peut modifier en quelque chose les propriétés de cette substance, on peut la précipiter directement par l'alcool. Mais pour obtenir par ce moyen une quantité notable de matière, il convient d'opérer au moins sur 300 grammes de fibrine humide et d'user d'un artifice. Les liqueurs, séparées de la fibrinine, sont additionnées de 3 volumes d'alcool à 95° cent.; il se produit un trouble, mais la précipitation ne s'effectue bien que par l'addition d'une petite quantité d'acétate de soude en solution saturée. Le précipité est volumineux. Recueilli et essoré, repris par l'eau, il laisse un léger résidu insoluble. Une nouvelle précipitation par l'alcool fournit la matière soluble sans résidu.

Pouvoir rotatoire de la fibrimine obtenue sans chauffer. — Deux produits de préparations différentes ont donné :

$$1^\circ \quad \alpha_j = 2^\circ{,}22 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}064, \text{ cendres } 0^{gr}{,}01, \; [\alpha]_j = 86^\circ{,}7 \searrow;$$

$$2^\circ \quad \alpha_j = 2^\circ{,}5 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}072, \text{ cendres } 0^{gr}{,}01, \; [\alpha]_j = 87^\circ{,}3 \searrow.$$

La matière ainsi obtenue répand l'odeur de corne brûlée à l'incinération. Sèche, elle a l'apparence des matières albuminoïdes et se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant; après avoir été chauffée, la solution se colore peu à peu en rouge mauve, qui passe rapidement au rouge brun.

Sur une propriété de la fibrimine. — Si l'on ajoute à 30 grammes d'empois au 30e une solution de fibrimine ainsi préparée, contenant $0^{gr}{,}25$ de matière, il se liquéfie au bout de douze heures à l'étuve (45-50° cent.). Il ne se forme pas de glucose. La fibrimine possède donc la fonction zymasique, mais à un faible degré.

Pouvoir rotatoire de la fibrimine obtenue des solutions concentrées par évaporation au bain-marie. — Après deux précipitations par l'alcool, la matière était devenue complètement soluble dans l'eau. Les produits de deux opérations ont donné :

$$1^{\circ}\quad \alpha_j = 2^{\circ},61 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},165,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0006,\ [\alpha]_j = 79^{\circ},1 \searrow;$$

$$2^{\circ}\quad \alpha_j = 4^{\circ},1 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},13,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 78^{\circ},8 \searrow;$$

$$3^{\circ}\quad \alpha_j = 2^{\circ},8 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},084,\ \text{cendres}\ 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 83^{\circ},3 \searrow.$$

Une préparation avec fibrine de porc a fourni, pour $3^{gr},7$ de fibrinine, à peine $0^{gr},26$ de fibrimine, qui a donné :

$$4^{\circ}\quad \alpha_j = 1^{\circ},77 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},102,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 86^{\circ},7 \searrow.$$

La matière sèche de ces opérations, étant chauffée avec l'acide chlorhydrique fumant, se colore en rouge mauve.

Sa solution ne coagule pas par la chaleur; elle donne un léger précipité par le réactif de Millon, et la coloration rouge se développe si l'on chauffe. L'acide nitrique ne la précipite pas, et la solution jaunit. Elle ne donne aucun précipité par l'acétate et par l'acétate basique de plomb. L'acide métaphosphorique y détermine la formation d'un précipité notable, insoluble dans un excès, soluble à chaud dans l'acide acétique; la solution se trouble de nouveau par le refroidissement.

Remarque I. — Il convient de noter que le pouvoir rotatoire de la fibrimine est plus de la moitié plus petit que celui de la gélatine. MM. Dumas et Cahours ont observé que certain composé so-

luble, isolé des produits de l'ébullition de la fibrine, ne saurait être confondu avec la gélatine. Était-ce la fibrimine ?

Remarque II. — Lorsque la dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique étendu est opérée, si l'on abandonne pendant longtemps le mélange fluidifié à lui-même, la quantité de fibrimine (ou du moins le produit soluble dans l'eau) paraît augmentée en même temps que le produit, qui devient insoluble après la précipitation par l'alcool. Dans ce cas, la quantité de fibrinine paraît diminuée. La matière semblable à la fibrimine ainsi obtenue a donné :

$$1^\circ \quad \alpha_j = 6^\circ{,}9 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}216, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \ [\alpha]_j = 79^\circ{,}9 \searrow;$$

$$2^\circ \quad \alpha_j = 3^\circ{,}16 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}098, \text{ cendres } 0^{gr}{,}007, \ [\alpha]_j = 80^\circ{,}6 \searrow.$$

La solution possède d'ailleurs tous les autres caractères de la fibrimine chauffée.

Sur les matières devenant insolubles dans la précipitation des eaux mères concentrées de la préparation de la fibrinine. — Ainsi qu'on l'a vu, la fibrimine est accompagnée d'un produit qui devient insoluble dans l'eau après la précipitation par l'alcool. Ce produit, qu'on pourrait confondre avec l'albumine coagulée, n'en a pas les caractères essentiels; il est toujours plus ou moins soluble dans l'acide acétique, mais quelquefois si peu qu'il est impossible d'en prendre le pouvoir rotatoire.

1° Une de ces matières a donné, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}89 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}133, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \ [\alpha]_j = 71^\circ \searrow.$$

2° Une autre, dans les mêmes conditions, a donné :

$$\alpha_j = 1°,89 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},138, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 68°,4 \searrow.$$

3° Une autre préparation, après l'action très prolongée de l'acide à 2/1000, a donné, dans les mêmes conditions :

$$\alpha_j = 5° \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},14, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 89°,2 \searrow.$$

Ces divers résultats expliquent comment il se fait que le pouvoir rotatoire de la fibrine est plus grand que celui de la fibrinine. Ils démontrent, en outre, qu'aucun de ces produits ne peut être confondu avec l'albumine ou la caséine, etc.

Et maintenant on comprend pourquoi Liebig a toujours soutenu que la fibrine était insoluble dans l'acide chlorhydrique. C'est que ce chimiste employait l'acide trop concentré, ou bien, si l'acide était suffisamment étendu, qu'il négligeait l'intervention du temps et de la chaleur. On a vu que, lorsqu'à une solution de fibrine ou de fibrinine on ajoute de l'acide chlorhydrique plus concentré, il se produit une combinaison de fibrine ou de fibrinine et d'acide chlorhydrique, laquelle est insoluble dans l'acide chlorhydrique d'une certaine concentration, à 1/10 par exemple. Cependant l'acide chlorhydrique fumant dissout le composé; mais l'eau, ajoutée avec précaution, détermine de nouveau sa précipitation.

Indépendamment de la fibrinine, de la fibrimine et des produits insolubles qui l'accompagnent, il y a des matières d'une plus grande solubilité que l'alcool ne précipite que dans des solutions plus concentrées; et, après cela, encore d'autres produits, que je n'ai pas examinés et que, jusqu'à nouvel ordre, je range parmi les *matières extractives*. C'est de l'étude de tout cela que ressort la démonstration que l'action de l'acide chlorhydrique sur la fibrine n'est

pas une simple action de dissolution, mais un phénomène de dédoublement.

Des granulations moléculaires ou produit insoluble de l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur la fibrine. — M. Bouchardat a signalé le fait que la fibrine contenait une matière insoluble dans l'acide chlorhydrique très étendu. C'est ce que ce savant a nommé *épidermose.* L'observation de M. Bouchardat est exacte. Cette matière est constituée par quelque chose d'organisé, à quoi la fibrine doit deux propriétés assurément remarquables : celles de décomposer l'eau oxygénée, et de fluidifier l'empois de fécule.

La substance qui reste sur le filtre quand l'acide chlorhydrique a produit tout son effet recèle des granulations moléculaires très petites, qui ne s'aperçoivent bien qu'à l'aide de l'objectif n° 7 à immersion de Nachet. Elles sont très nombreuses. Ces granulations, je les ai nommées microzymas de fibrine. On les retrouve dans le sang, où nous les avons signalées les premiers, M. Estor et moi. Outre ces microzymas, le microscope décèle des débris informes, sans doute des restes de cellules détruites. Le mélange qui les contient est grisâtre et un peu gluant. Pour les obtenir mieux débarrassés de matière soluble, la masse détachée du filtre a été délayée dans l'eau acidulée, passée par un linge fin et laissée déposer. Le dépôt, recueilli sur un filtre, y a été lavé à grande eau.

Certaines expériences antérieures m'ont porté à penser que la fibrine devait à ces granulations la propriété de fluidifier l'empois de fécule et de décomposer l'eau oxygénée. Il s'agit de le démontrer.

Action des microzymas de la fibrine sur l'empois. — Le produit insoluble de 60 grammes de fibrine humide, absolument lavé à l'acide et à l'eau, contenant les granulations moléculaires, est introduit dans 50 grammes d'empois au 30ᵉ. A l'étuve (45-50° cent.) la liquéfaction était complète seize heures après. Le surlendemain on pouvait même constater la réduction du réactif cupropotas-

sique, c'est-à-dire qu'il s'était formé un peu de dextrine ou de glucose. Mais, ordinairement, l'action ne va que jusqu'à la formation de la fécule soluble.

Comme témoins on avait mis en expérience, au même moment :

1° Dans 50 grammes d'empois, les granulations moléculaires et les bactéries extraites d'une fermentation butyrique, préalablement traitées par l'acide chlorhydrique étendu et par l'eau; 24, 36 ou 48 heures après, il n'y avait pas encore de fluidification.

2° La fibrine de la même opération, 4 gr., dans 50 grammes d'empois, avait déterminé la fluidification quelques heures après, dans les mêmes conditions de température.

3° Antérieurement, on avait mis 3 grammes de fibrinine bien lavée de la même opération, encore humide, dans 50 grammes d'empois, dans les mêmes conditions. Le mélange ne se fluidifia pas, même au bout de quarante-huit heures et d'avantage.

Il est utile, pour éviter les complications, de créosoter les mélanges.

L'action fluidifiante de la fibrine appartient donc aux microzymas qu'elle contient.

Granulations moléculaires de fibrine de chien. — Il importait de vérifier que les granulations moléculaires de la fibrine de carnivore possèdent la même propriété de fluidifier l'empois. Celles que l'on extrait de la fibrine de chien exercent peut-être avec plus d'intensité l'action fluidifiante que celles d'herbivore. Deux heures après, l'action était commencée, et le lendemain la solution était limpide. Filtré et observé :

$$\alpha_j = 7°,1 \nearrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},084,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 211°,3 \nearrow.$$

C'est là le pouvoir rotatoire de la fécule soluble. La liqueur ne

réduit pas le réactif cupropotassique et se colore en bleu pur par l'iode.

La fibrinine de chien, employée comme témoin, n'a pas agi sur l'empois.

Action des microzymas de fibrine sur l'eau oxygénée. — La partie insoluble de la fibrine (ne cédant plus rien à l'acide chlorhydrique très étendu, absolument lavée à l'eau de façon que le papier de tournesol le plus sensible n'en soit plus rougi) étant introduite dans l'eau oxygénée à 12 p. 0/0 de bioxyde d'hydrogène, on constate aussitôt un dégagement de gaz; le dégagement gazeux a lieu au contact de chaque particule solide. Quand les microzymas ont été bien préparés, la décomposition est bien plus rapide que par la fibrine elle-même dans les mêmes conditions. J'ai vérifié le fait sur toutes les préparations de granulations moléculaires de la fibrine de bœuf ou de porc que j'ai faites.

Cette propriété des granulations moléculaires de la fibrine méritait d'être étudiée de plus près.

On pouvait d'abord se demander si elles la posséderaient dans toutes les circonstances où elles conservent, avec leur nature chimique, leur forme; ensuite, si cette propriété ne dépend pas de quelque matière innomée qui y adhérerait; enfin si, ces granulations contenant de la matière minérale, la propriété qu'elles possèdent ne serait pas attribuable à cette matière. Voici les réponses à ces objections.

En premier lieu, il paraît ressortir de quelques essais, que la solution acide de fibrine qui les contient ne décompose pas l'eau oxygénée. La condition pour que la décomposition ait lieu serait donc la neutralité du milieu relativement à l'acidité [1].

En second lieu, quand on a porté les granulations à l'ébullition dans l'eau, pendant quelques secondes ou d'une minute à deux,

[1] C'est certain; en présence d'une quantité même très petite d'acide chlorhydrique, les microzymas fibrineux ne décomposent pas l'eau oxygénée; la fibrine elle-même n'en dégage pas l'oxygène dans un milieu acide.

elles ne décomposent plus l'eau oxygénée. Or on sait qu'il en est de même de la fibrine.

En troisième lieu, quand on épuise ces granulations, pendant qu'elles sont humides, par l'éther additionné d'alcool, on leur enlève un peu de corps gras et quelque autre matière, non autrement examinée. Lorsqu'on les a complètement épuisées de matériaux solubles dans l'éther, dans l'alcool faible, et encore dans l'eau, elles n'en décomposent pas moins l'eau oxygénée. La propriété est conservée quand on les dessèche complètement, ensuite, dans le vide, circonstance où elles gardent leur état pulvérulent; elles peuvent ensuite la posséder encore pendant fort longtemps.

En quatrième lieu, on peut constater que ces granulations moléculaires contiennent beaucoup plus de matière organique que de matière minérale et une grande quantité d'eau. Voici, en gros, leur composition :

Granulations humides	4gr,427
Matière à 100°	0 ,617
Eau par différence	3 ,810
Granulations séchées à 100°	0 ,617
Cendres	0 ,017
Matière organique par différence	0 ,600

Ces résultats exprimés en centièmes donnent :

Matière organique	13.553
Cendres	0.384
Eau	86.063
	100.000

Quant au rapport de la matière organique aux cendres, dans le produit sec, il est, en centièmes :

Matière organique	97.245
Cendres	2.755
	100.000

Il est difficile d'admettre que la propriété de décomposer l'eau oxygénée dépende de la matière minérale qui est ainsi dissimulée dans une grande masse de matière organique. D'ailleurs, puisque les granulations ne décomposent plus le bioxyde d'hydrogène après qu'on les a fait bouillir dans l'eau, et que cette opération ne détruit pas plus la matière organique que la minérale, il est évident qu'il faut chercher ailleurs la cause de cette singulière propriété.

Quant à la nature de la matière organique qui constitue ces granulations, elle est certainement albuminoïde. Celles qui ont été débarrassées de corps gras, etc., par l'éther, se dissolvent partiellement dans l'acide chlorhydrique fumant, en développant une coloration rouge violacé. En ajoutant de l'eau à la liqueur, lorsque la coloration est développée, on voit se former un précipité blanc, comme dans une solution de fibrine dans les mêmes circonstances.

La propriété de décomposer l'eau oxygénée serait-elle une propriété de cette matière albuminoïde, considérée en elle-même comme un composé chimique? Mais alors pourquoi l'application de la chaleur la supprime-t-elle? Pour moi, je crois que la propriété appartient à la granulation moléculaire en tant qu'organisée. S'il en est ainsi, on comprend très bien pourquoi la fibrinine, qui représente la plus grande partie de la matière de la fibrine, ne décompose pourtant pas le bioxyde d'hydrogène.

Pour compléter l'histoire de la fibrine, il faudrait traiter de son origine et des matières albuminoïdes qui se produisent pendant qu'elle se putréfie : ces deux sujets seront exposés dans un chapitre spécial.

CHAPITRE SEPTIÈME.

MUSCULINE.

ALBUMINES DE LA VIANDE. — ALBUMINES DU SÉRUM SANGUIN.

La musculine est la substance que l'on a longtemps nommée fibrine de la chair, ce que Lehmann et Liebig appelaient *syntonine*. Au point de vue du problème de la pluralité spécifique, l'étude de cette matière était particulièrement intéressante, et sa place à côté de celle de la fibrine. Le courant des opinions parmi les chimistes qui s'occupent des matières albuminoïdes est que la musculine se forme par l'action de l'acide chlorhydrique faible sur la vitelline et sur ce que l'on appelle substances fibrinogènes. On admet aussi son identité avec le corps qui prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique fumant sur certaines matières albuminoïdes et sur le blanc d'œuf. On admet enfin que le contenu de l'estomac renferme la même substance, laquelle serait le premier produit de la digestion des matières albuminoïdes et que M. Meissner a appelé parapeptone [1].

Je réunis dans le même chapitre les albumines de la viande et celles du sérum sanguin, à cause du rapprochement physiologique de ces matériaux, car certainement l'albumine de la viande est contenue, elle aussi, dans une sorte de sérum. Cette classification m'a permis d'éloigner ces albumines de celles du blanc d'œuf, desquelles elles peuvent bien être rapprochées par quelques propriétés, mais qui s'en distinguent par leurs pouvoirs rotatoires et par d'autres caractères essentiels.

Mais, avant de commencer cette histoire, il est nécessaire de préciser davantage la manière de voir des chimistes dont je parlais

[1] Ad. Würtz, *Traité de chimie biologique*, p. 117.

tout à l'heure. C'est dans l'ouvrage récemment paru d'un auteur éminent que je puiserai le résumé des opinions des savants au sujet des produits qui résultent de l'action des acides sur les albuminoïdes.

« On peut, dit l'auteur du livre, on peut aciduler fortement le *sérum* ou l'*albumine du blanc d'œuf* par l'acide chlorhydrique étendu, sans qu'il se forme un précipité. Dans la solution d'albumine ainsi acidulée par l'acide chlorhydrique, le pouvoir rotatoire s'est élevé à — 37°,7 (Hoppe-Seyler)[1]. » Voilà le sérum et l'albumine du blanc d'œuf qui, par l'acide chlorhydrique, aboutissent à quelque chose dont le pouvoir rotatoire est — 37°,7 !

L'action de l'acide chlorhydrique ou d'autres acides sur l'albumine a pour effet de la transformer en une modification particulière, que l'on désigne sous le nom d'*acidalbumine*, et qui *est identique avec la syntonine*[2]. Au sujet de l'acidalbumine qui est identique à la syntonine, on dit plus loin qu'elle *se rapproche de la syntonine*[3]. Ensuite ayant affirmé de l'acidalbumine qu'elle se dissout dans les acides minéraux et organiques étendus, dans les acides concentrés et dans l'alcool, l'auteur dit que beaucoup de chimistes admettent qu'elle est soluble dans l'eau, mais que cela n'est pas démontré[4]. Cette même acidalbumine « serait identique avec le corps qui résulte de l'action des alcalis sur l'albumine et que l'auteur a désigné sous le nom d'albuminose[5]. » Le même auteur, à propos de l'albuminate de potasse de M. Lieberkühn :

$$KO, C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22},$$

assure que la matière qui est combinée avec la potasse « se rapproche beaucoup de la caséine et est identique, selon toute apparence, avec la protéine de M. Mulder[6], » et il ajoute : « Nous la

[1] Ad. Würtz, *Traité de chimie biologique*, p. 82.
[2] *Ibid.*, p. 83.
[3] *Ibid.*, p. 119.
[4] *Ibid.*, p. 119.
[5] *Ibid.*, p. 119.
[6] *Ibid.*, p. 85.

décrirons plus loin sous le nom d'albuminose [1]. » En effet, plus loin nous lisons : « Albuminose. C'est la substance qui résulte de l'action des alcalis concentrés sur toutes les substances albuminoïdes, et que Mulder avait nommée protéine [2]. » Voici maintenant les caractères que l'auteur attribue à l'*albuminose :* « Récemment précipitée, elle se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique très faible, moins facilement dans l'acide acétique. Elle est aussi très soluble dans l'eau renfermant une petite quantité d'alcali ou de carbonate alcalin. Cette solution renferme l'albuminate de potasse de M. Lieberkühn : elle présente la plupart des réactions de la caséine [3]. »

Ainsi, l'albumine du sérum identifiée avec l'albumine du blanc d'œuf; toutes les matières albuminoïdes engendrant l'*albuminose; acidalbumine, syntonine, albuminose, caséine, protéine,* différentes dénominations de la même substance, et tout cela, sous le nom de *parapeptone,* serait le premier produit de la digestion des matières albuminoïdes [4].

Le mot albuminose a été appliqué : par M. Bouchardat aux produits divers qui résultent de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'albumine, la fibrine, la caséine, le gluten; par M. Mialhe aux produits de l'action du suc gastrique sur les matières albuminoïdes; par M. Würtz à des matières fort différentes. Il consacre vraiment tant d'erreurs, qu'il est indispensable de le bannir du langage scientifique.

Je vais exposer le résultat de mes recherches sur la musculine; j'essayerai alors, par une vue d'ensemble, de dégager la vérité expérimentale de l'erreur qui prétend s'appuyer sur l'expérience.

J'ai préparé la musculine d'après les indications de Liebig. La viande maigre de bœuf était réduite en pulpe et bien lavée à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se colorassent plus

[1] Ad. Würtz, *Traité de chimie biologique,* p. 86.
[2] *Ibid.,* p. 114.
[3] *Ibid.,* p. 115.
[4] Ce sont les opinions du moment, car l'ouvrage de M. Würtz a paru en 1880.

et ne continssent plus rien en dissolution, ce dont on s'assurait en chauffant la liqueur à l'ébullition; rien ne se coagulant, le lavage était considéré comme terminé. 380 grammes de cette pulpe ont été délayés dans 4000^{cc} d'eau distillée additionnés de 5 grammes d'acide chlorhydrique fumant. Laissé infuser pendant douze heures. Passé par un linge pour séparer les débris de tissu conjonctif. Les liqueurs filtrées ensuite sur papier, bien limpides, ont été précipitées par une addition d'ammoniaque caustique très étendue. Le précipité n'est jamais blanc mat; il est volumineux, il a quelque chose de l'aspect d'une gelée, et les flocons qui le forment s'agglomèrent en une sorte de membrane sur la toile, où on les recueille pour les laver.

J'ai préparé de la même manière la syntonine de poisson et de mouton.

Pouvoir rotatoire des solutions chlorhydriques brutes de musculine; solution et combinaison chlorhydrique.

a. Musculine de bœuf. La solution filtrée a été concentrée à l'étuve, de nouveau filtrée et observée. Dessiccation à 100° :

$$\alpha_j = 6^\circ{,}51 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}229\,^{(1)},\ [\alpha]_j = 71^\circ \searrow.$$

b. Musculine de poisson (muge). Comme pour *a.*

$$\alpha_j = 4^\circ{,}67 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}17\,^{(2)},\ [\alpha]_j = 68^\circ{,}7 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire varie un peu d'une préparation à l'autre.

c. La solution brute d'une musculine de vache, sans concentration préalable, a donné, dessiccation à 100-110° :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}41 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}102,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 69^\circ{,}1 \searrow.$$

(1) et (2) Cendres déduites.

La même solution, concentrée par évaporation à douce chaleur, a donné :

$$\alpha_j = 3°,26 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},243,\ \text{cendres } 0^{gr},004,\ [\alpha]_j = 67°,1 \searrow.$$

d. Une autre solution plus concentrée a donné :

$$\alpha_j = 5° \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},176,\ \text{cendres } 0^{gr},003,\ [\alpha]_j = 71° \searrow.$$

e. La solution la plus concentrée que j'aie observée a donné, dessiccation 110-115° :

$$\alpha_j = 8°,8 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},306,\ \text{cendres } 0^{gr},005,\ [\alpha]_j = 71°,9 \searrow.$$

Je me suis assuré que le pouvoir rotatoire ne varie pas avec la température entre 14° et 32°. Il arrive quelquefois que le résidu desséché à 110-120° se colore en violet.

Du pouvoir rotatoire de la musculine pure, solution et combinaison chlorhydrique.

a. Solution de musculine de bœuf, bien lavée à l'eau, à l'alcool et à l'éther; solution, dans l'acide au millième, de la matière encore humide. Dessiccation à 100° :

$$\alpha_j = 2°,71 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},202,\ \text{cendres } 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 67°,1 \searrow.$$

b. Musculine de poisson, traitée comme *a* :

$$\alpha_j = 1°,5 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},054,\ \text{cendres } 0^{gr},0002,\ [\alpha]_j = 69°,4 \searrow.$$

Du pouvoir rotatoire de la musculine en solution acétique. La musculine se dissout dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à l'aide d'une douce chaleur; on n'obtient pas de solutions concentrées.

a. Combinaison acétique. Dessiccation à 100-110° :

$$\alpha_j = 1°,08 \searrow, \ l = 2, \ v = 20^{cc},$$

$$p = 0^{gr},166, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 65°,06 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique :

$$1° \ \alpha_j = 1°,08 \searrow, \ l = 2, \ v = 20^{cc},$$

$$p = 0^{gr},156, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 69°,2 \searrow.$$

$$2° \ \alpha_j = 1°,63 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},064, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 63°,6 \searrow.$$

Ces déterminations sont à reprendre, car c'est d'elles que ressortira la démonstration sans réplique que la musculine forme bien un espèce particulière. On ne peut pas, pourtant, ne pas remarquer combien ces pouvoirs rotatoires sont rapprochés de ceux de la fibrinine.

Il paraît ressortir d'une détermination que la musculine ne fixe pas autant d'acide acétique que la fibrinine.

Sur la quantité d'acide chlorhydrique que peut fixer la musculine.

a. La solution chlorhydrique de syntonine est additionnée d'acide chlorhydrique fumant. Le précipité est lavé avec de l'acide au dixième, qui ne le dissout pas. La masse essorée sur porcelaine dégourdie est mise à sécher dans le vide, sur chaux vive, jusqu'à poids constant.

Composé chlorhydrique de musculine..........	$0^{gr},875$
Chlorure d'argent........................	0 ,433
HCl correspondant........................	0 ,11
HCl p. o/o...............................	12.58

b. La solution de musculine dans l'acide au millième est évaporée, puis séchée sur chaux vive dans le vide, etc.

Composé chlorhydrique......................	$0^{gr},48$
Chlorure d'argent..........................	0 ,14
HCl correspondant..........................	0 ,0356
HCl p. o/o.................................	7.4

Remarque. — Tandis que le précipité formé par l'acide chlorhydrique dans les solutions de fibrinine, de caséine, d'albumine est blanc mat et caséeux, le précipité formé dans les solutions de musculine est muqueux.

La musculine se rapproche de la fibrine, et de la fibrinine surtout, par son pouvoir rotatoire. M. Ad. Würtz s'exprime comme ceci au sujet de la fibrine : « L'acide chlorhydrique au millième gonfle la fibrine et la dissout au bout de quelque temps : *le corps dissous est la syntonine*[1]. » De façon que la musculine est, à la fois, tout ce que nous avons vu d'après les auteurs, et encore la fibrine dissoute par l'acide chlorhydrique. Si la manière d'être de la musculine, qui est si particulière, le permettait, c'est près de la fibrinine qu'il serait logique de la placer.

Nous examinerons plus loin si la composition élémentaire permet ce rapprochement.

Comparons d'abord les pouvoirs rotatoires de toutes les matières que l'ouvrage de M. Würtz, résumant les opinions des auteurs et les siennes propres, confond, sous des noms différents, avec la musculine.

Pour la comparaison je considère les pouvoirs rotatoires de ces substances en solution acétique.

[1] Ad. Würtz, *Traité de chimie biologique*, p. 96.

Pouvoir rotatoire	de la musculine		$[\alpha]j = 63°,6\text{-}69°,2$
	de la fibrinine		$= 67°,4$
	de la fibrine en totalité		$= 68°,0$
	de la caséine		$= 95°\text{-}105°$
	de la protéine	(de blanc d'œuf) [1]	$= 37°\text{-}50°$
		(de musculine)	$= 42°\text{-}52°$
		(de fibrinine)	$= 57°,3$
		(de séralbumine)	$= 61°,4$
		(de caséine)	$= 100°,8$
	du produit de l'action de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique sur le blanc d'œuf (acidalbumine, albuminose, Würtz)		$= 70°\text{-}75°$

Encore une fois, c'est de la fibrine et de la fibrinine que le pouvoir rotatoire rapproche la musculine; mais combien la composition élémentaire les éloigne! La fibrine et la fibrinine contiennent *moins* de 53 p. o/o de carbone, et la musculine *plus* de 53 et même un peu plus de 54. Et ce genre de raisonnement est applicable à la protéine, qui contient certainement plus de 54 p. o/o de carbone. Mais c'est surtout à l'égard du suc gastrique, comme il sera démontré, que la musculine s'éloigne des autres matières albuminoïdes et spécialement de la fibrine et de la fibrinine. Ces deux matières engendrent avec le suc gastrique des substances dont le pouvoir rotatoire le plus élevé est d'environ — 73°, tandis que la musculine en produit qui peuvent aller jusqu'à — 125°.

A cet égard, je peux assurer que rien n'est plus inexact que d'affirmer que la musculine est un produit de la digestion des matières albuminoïdes, et que ce que l'on a nommé parapeptone soit de la syntonine. Quant à l'opinion qui prétend que la musculine peut être formée par l'action des acides sur la vitelline, il est clair qu'elle n'a pas d'importance, puisqu'on n'a pas exactement spécifié ce que l'on entend par vitelline.

[1] La *protéine* est l'*albuminose* de M. Würtz; elle est supposée la même pour toutes les matières albuminoïdes.

DES ALBUMINES DE LA VIANDE.

On ne possède pas encore une bonne méthode d'analyse des parties solubles de la viande. Je vais exposer les tentatives que j'ai faites pour résoudre un problème fort obscur. J'ai opéré sur de la viande de bœuf, employée environ vingt-quatre heures après que l'animal avait été saigné. Elle a été finement hachée et pilée pour en déchirer les fibres. Ainsi préparée, elle a été délayée dans 1500^{cc} d'eau distillée froide, pour 1000 grammes de viande. La masse pulpeuse est brassée sur un tamis, en ajoutant peu à peu de l'eau, de façon à recueillir 1500^{cc} de liquide. La masse qui a traversé les mailles est jetée sur un filtre. La liqueur filtrée est rouge; on y ajoute de l'alcool à 94° cent. jusqu'au moment où un trouble persistant apparaît; on laisse déposer et on filtre pour séparer le dépôt, qui contient la majeure partie de la matière colorante. Une seconde addition d'alcool au liquide filtré détermine la formation d'un second précipité moins coloré, qu'on sépare encore; enfin au liquide séparé du second précipité on ajoute autant d'alcool qu'il en faut pour tout précipiter. Le second précipité est encore rouge, le troisième est rose pâle. Les deux derniers précipités, convenablement lavés à l'alcool plus faible et essorés, sont délayés dans l'eau, pour en faire une bouillie claire, qu'on laisse infuser pendant quelques heures. Alors on jette sur un filtre et lave avec de l'eau ce qui est devenu insoluble. Le résidu non dissous du second précipité est plus abondant que celui du troisième, qui est aussi le moins coloré.

Examinons d'abord la solution qui a filtré; elle contient une substance fort intéressante, que je nomme *Carnisine.*

Carnisine. — La carnisine s'isole des solutions dont je viens de parler. J'ai d'abord pris le pouvoir rotatoire de la solution, telle que la filtration la sépare du deuxième précipité :

$$\alpha_j = 0°,78 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},086, \text{ cendres } 0^{gr},009, \ [\alpha]_j = 45°,3 \searrow.$$

J'ai pris ensuite le pouvoir rotatoire de la solution du troisième précipité, qui en fournit le plus :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}86 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}219,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}008,\ [\alpha]_j = 44^\circ \searrow;$$

Une autre préparation a donné :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}53 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}305,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}008,\ [\alpha]_j = 41^\circ{,}4 \searrow.$$

Ces trois pouvoirs rotatoires répondent évidemment à la même matière. Pour la purifier, la solution est reprécipitée par l'alcool; le produit est floconneux, très divisé. Essoré, repris par l'eau, il y est presque absolument soluble et presque blanc. Pris le pouvoir rotatoire du produit de diverses préparations. Trouvé :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}195,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}01,\ [\alpha]_j = 41^\circ{,}2 \searrow.$$

$$\alpha_j = 2^\circ{,}56 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}308,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}007,\ [\alpha]_j = 41^\circ{,}7 \searrow.$$

$$\alpha_j = 1^\circ{,}96 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}12,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 40^\circ{,}8 \searrow.$$

La viande de bœuf contient environ 5 p. 1000 de *Carnisine*, la viande supposée fraîche. Cette substance est très remarquable par la facilité avec laquelle elle se coagule. Une solution qui en contient 3 p. o/o commence à se troubler à 45° cent. et se trouve prise en masse à 50°. Une solution plus étendue commence à louchir à 50° et coagule à 55°. Le coagulum se dissout dans l'acide acétique. Elle répand l'odeur de corne brûlée à l'incinération. L'acide nitrique la précipite abondamment; elle se colore en rouge par le réactif de Millon. Elle est aussi remarquable par la grandeur

du pouvoir rotatoire des produits de sa digestion par le suc gastrique. C'est une matière sur l'étude de laquelle je reviendrai d'une manière toute particulière.

Examinons maintenant la partie du précipité par l'alcool que l'eau ne dissout pas. Elle retient toujours plus ou moins de matière colorante, et il est difficile de l'observer. Elle paraît contenir une substance qui se rapproche de la séralbumine; je la nomme *Carnalbumine.*

Carnalbumine. — Je n'ai pas encore réussi à l'isoler à l'état soluble. Le produit coagulé qui est séparé de la carnisine paraît être un mélange (indépendamment de la matière colorante), du moins si l'on en juge par l'action du suc gastrique sur les produits insolubles des diverses phases de la précipitation par l'alcool. Quoi qu'il en soit, cette albumine, séparée autant que possible de la matière colorante, fournit une protéine qui diffère beaucoup, par son pouvoir rotatoire, de celle des albumines de blanc d'œuf; par cette propriété elle se rapproche de la séralbumine.

Je me la suis procurée tout à fait privée de matière colorante, par un procédé qui n'est pas commode. On sait que M. P. Bert a soumis la viande à l'action de l'oxygène sous haute pression et a conclu de ses expériences qu'elle ne s'y altérait pas. La viande qui a séjourné dans l'oxygène, sous une pression de douze atmosphères indiquées par le manomètre, du 21 novembre au 6 janvier suivant, dans un laboratoire dont la température moyenne était 14° centigrades, s'était décolorée. Elle avait une odeur spéciale qui n'était certes pas celle de la putréfaction, et était devenue rigide. On l'a traitée comme la viande fraîche. Les liqueurs filtrées étaient jaunes, et le précipité par l'alcool était blanc, sans trace de rouge. Le précipité, lavé à l'alcool, essoré, repris par l'eau, contient quelque chose de soluble; mais il y en avait trop peu pour en prendre le pouvoir rotatoire. Quant au produit insoluble, bien complètement lavé à l'eau et encore humide, on a essayé d'en faire une solution acétique. La matière forme, avec l'acide acétique à 3 ou 4 équiva-

lents d'eau, une sorte de mucilage qui devient plus fluide par une douce chaleur et qui finit par filtrer. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140°, trouvé :

$$\alpha_j = 1^\circ,67 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},091, \text{ cendres } 0^{gr},0014, \; [\alpha]_j = 91^\circ,7 \searrow \text{[1]}.$$

Ce pouvoir rotatoire fait de ce produit un corps à part, si ce n'est pas un mélange.

DES ALBUMINES DU SÉRUM DE SANG DE BOEUF.

MM. Dumas et Cahours ont distingué dans le sérum deux matières albuminoïdes : l'une a été appelée albumine, l'autre caséine du sang.

Dans mes recherches il s'agit du sérum de sang veineux et artériel de bœuf des abattoirs. Le sérum ainsi obtenu contient certainement plusieurs matières albuminoïdes.

On peut se convaincre, par la lecture des travaux les plus récents, que l'on est loin d'être fixé sur la nature de ces matières. Pour moi, après un grand nombre d'expériences sur du sérum de sang de bœuf ou de vache, préparé par moi ou pris à l'abattoir, mais authenthique, je suis convaincu que le sérum est un mélange extrêmement variable, non seulement au point de vue de sa composition générale, mais des albumines qu'il contient. Et cela se conçoit si l'on considère que dans le sang retentissent tous les accidents de l'organisme. Je vais donc rapporter simplement, sans avoir la prétention de donner mes résultats comme l'expression de la composition albuminoïde du sérum ou de la nature vraie et définitive de ces albumines, les tentatives que j'ai faites pour isoler du sérum des matières albuminoïdes définies.

Du sérum du sang de bœuf aussi exempt que possible de glo-

[1] J'ai fait sur la viande qui a séjourné sous pression des expériences dont j'espère pouvoir bientôt rendre compte.

bules, de couleur jaune intense, est étendu de son volume d'eau, et traité par le sous-acétate de plomb avec méthode. La première partie du précipité est dense et comme cristalline; elle est surtout minérale; le second précipité, formé après celui-là, s'agglomère et se réunit en une masse molle. De la première partie du précipité on ne peut rien tirer d'observable, et souvent rien de la seconde.

Lorsque le sous-acétate ne précipite plus rien, la liqueur, filtrée, séparée du dernier précipité plombique, est traitée par l'extrait de saturne ammoniacal; il se fait aussitôt un précipité très volumineux. On arrête l'addition du réactif avant la fin de la précipitation totale. Le précipité est recueilli et lavé; les eaux mères et les premières eaux de lavage réunies sont conservées pour être examinées.

I. *Précipité par le sous-acétate de plomb.* — Il s'agit du précipité formé le second. Délayé dans l'eau et soumis à un courant d'acide carbonique, il a fourni une liqueur contenant fort peu de matière albuminoïde. Ceci est conforme à une ancienne observation de M. Ad. Würtz; mais il en peut être autrement.

II. *Précipité par l'extrait de saturne ammoniacal.* — Après avoir été bien lavé, il est décomposé par un courant d'acide carbonique. Après la filtration, on obtient une solution contenant du plomb, que l'on enlève par un traitement à l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'un essai démontre que tout le plomb est enlevé et que l'eau de baryte n'y produit pas de précipité. La liqueur que l'on obtient ainsi est limpide, mais trop colorée pour être observée. Elle offre ce caractère de ne pas coaguler par la chaleur; mais l'acide nitrique y fait apparaître un abondant précipité. En vue d'obtenir une liqueur moins colorée, la solution est de nouveau précipitée par l'extrait de saturne ammoniacal. Le nouveau précipité, traité comme plus haut, fournit une solution moins colorée, qui, étendue d'eau, peut être observée; trouvé :

$$\alpha_j = 2°,35 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},093, \ [\alpha]_j = 63° \searrow.$$

Les cendres ont été déduites; p est corrigé des cendres.

Dans une autre opération, avec un autre sérum, la reprécipitation par le sous-acétate ammoniacal a été faite en fractionnant; on n'a décomposé par l'acide carbonique que la seconde partie du précipité, etc. La solution, moins colorée, a donné :

$$\alpha_j = 4^\circ,16 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},174, \text{ cendres } 0^{gr},008, \quad [\alpha]_j = 59^\circ,8 \searrow.$$

La solution albumineuse évaporée, après dessiccation, fournit l'albumine avec l'apparence habituelle, un peu rousse.

III. *Eaux mères séparées du précipité par l'extrait de saturne ammoniacal.* — La liqueur est débarrassée de plomb par un courant d'acide carbonique et par un peu d'acide sulfurique. Après filtration soignée, la liqueur est complètement précipitée par l'alcool à 90° cent. Le précipité est lavé avec de l'alcool plus faible; essoré, il est blanc mat, et non muqueux, comme celui que forme le blanc d'œuf; délayé dans l'eau et après quelques heures de macération, jeté sur un filtre. La plus grande partie ne se dissout pas. La liqueur filtrée et les eaux de lavage précipitent par l'alcool.

a. *Partie insoluble.* — Elle se dissout, sauf un léger résidu, dans une solution étendue de carbonate de soude. La solution alcaline filtrée est traitée par l'acide acétique; rien ne se précipite, même si l'on ajoute de l'acide acétique en excès; mais le précipité reparaît par une addition d'alcool. Recueilli, lavé à l'alcool, essoré, il se dissout dans l'acide acétique, en s'y gonflant d'abord comme un mucilage. La solution filtrée, un peu jaune, a donné, pour le composé acétique à 110° :

$$\alpha_j = 4^\circ,5 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},182, \text{ cendres } 0^{gr},002, \quad [\alpha]_j = 61^\circ,8 \searrow.$$

A l'époque où j'ai fait cette observation, je ne savais pas

détruire la combinaison acétique. Le pouvoir rotatoire est donc trop faible; cette matière serait donc un peu différente de la précédente.

b. Partie soluble. — Le précipité peu abondant, lavé à l'alcool, essoré, se dissout presque complètement dans l'eau. C'est une zymase, car, mis avec de l'empois de fécule à l'étuve, à cinq heures du soir, celui-ci était complètement fluidifié le lendemain.

IV. Les liqueurs alcooliques de l'opération III sont distillées. Le résidu de la distillation, étant évaporé, laisse peu de chose, qui cristallise au milieu d'eaux mères contenant encore un peu de matière albuminoïde.

Tels sont les résultats de l'analyse de ce sérum; ils y révèlent certainement l'existence de trois substances différentes, dont une zymase. On remarquera le fait important de la non-coagulation par la chaleur de la solution albumineuse extraite du précipité par l'extrait de saturne ammoniacal; ce fait, rapproché de ce qui se passe avec le blanc d'œuf, suffirait à lui seul pour distinguer ce produit de la secondovalbumine du blanc d'œuf de poule.

Sur une albumine spéciale du sérum de sang de bœuf. — Du sérum frais, séparé du caillot au laboratoire, en hiver, délayé dans son volume d'eau, est précipité, comme plus haut, par l'extrait de saturne. Le précipité ne devient pas mou comme celui de la précédente observation. Recueilli en totalité et bien lavé, il est décomposé par l'acide carbonique. La liqueur filtrée ne s'obtient limpide que par une nouvelle filtration sur un filtre précédemment enduit de sulfate de baryte et d'un peu de charbon animal. La solution, bien débarrassée de plomb, comme plus haut, ne coagule pas par la chaleur, mais précipite abondamment par l'acide nitrique. Cette solution a la propriété de donner un précipité par une addition d'éther du commerce.

Le précipité recueilli est soluble dans l'eau.

La solution a donné :

$$\alpha_j = 1°,54 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},109, \text{ cendres } 0^{gr},0005, [\alpha]_j = 70°,7 \searrow.$$

La même solution, additionnée d'alcool, ne précipite pas; le précipité n'apparaît que par une addition d'acétate de soude. J'espérais, en procédant ainsi, arriver à obtenir la matière plus pure. Il s'est trouvé que le précipité était insoluble dans l'eau. Il se dissout aisément dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à à l'aide d'une douce chaleur. Trouvé :

a. Combinaison acétique à 110° :

$$\alpha_j = 3°,92 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},168, \; [\alpha]_j = 58°,3 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3°,92 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},137, \; [\alpha]_j = 71°,5 \searrow.$$

Une autre opération sur une solution plus concentrée a donné :

$$\alpha_j = 6°,83 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},24, \; [\alpha]_j = 71°,1 \searrow.$$

Les cendres n'étaient pas appréciables.

Après la précipitation par l'alcool, la matière devenue insoluble est bien la même que l'éther avait précipitée sans la coaguler.

Hémazymase. — Nous avons vu que par la méthode générale on obtient, avec peine, une petite quantité de zymase. En vue d'en obtenir assez pour en prendre le pouvoir rotatoire et sans l'emploi des réactifs chimiques, j'ai opéré comme ceci :

1200^{cc} de sérum frais sont soumis successivement à un courant d'acide carbonique et très légèrement acidulés par l'acide acétique, en vue d'en isoler des substances signalées par plusieurs

auteurs, sous divers noms. Je n'ai rien obtenu qui méritât d'être isolé. Le sérum ainsi préparé a été graduellement chauffé, au bain-marie, jusqu'à 70-72° cent. Il s'est produit un coagulum muqueux, que j'ai jeté sur plusieurs filtres. La filtration devant être de longue durée, j'ai créosoté, pour éviter une altération. Les liqueurs filtrées sont colorées en jaune. On les précipite complètement par l'alcool à 94° cent., tant qu'il se produit un précipité. Celui-ci, recueilli, est lavé avec de l'alcool à 85° cent. et avec l'éther ensuite, pour le débarrasser d'une matière jaune qui s'y dissout. Bien égoutté et essoré, il est délayé, broyé, avec de l'eau; une partie du précipité se dissout; la solution filtrée et les eaux de lavage sont de nouveau précipitées par l'alcool, mais le précipité ne se sépare qu'après l'addition d'un peu d'acétate de soude.

Ce nouveau produit est incolore. Lavé à l'alcool et essoré, il se dissout, sauf un léger résidu, dans l'eau. Une nouvelle précipitation, opérée de la même manière, etc., fournit une matière totalement soluble. La solution observée a donné, après dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,25 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},101, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 55°,7 \searrow.$$

La solution coagule par la chaleur.

15cc de cette solution sont mis avec 40gr d'empois au 20e. Après quatre heures d'action, à l'étuve (40° cent.), la fluidification commençait; le lendemain elle était parfaite et limpide. La solution contient un mélange de fécule soluble et un peu de dextrine, pas de glucose.

Tels sont les faits qu'il m'a été donné d'observer. Tout incomplets qu'ils sont, ils démontrent qu'on ne peut pas confondre l'albumine du blanc d'œuf en totalité et les produits qu'on en isole, avec les matières albuminoïdes du sérum, ni celles-ci avec celles de la viande. Au chapitre de l'action du suc gastrique et de la protéine, ces conclusions seront fortifiées.

Et ces faits sont corroborés par les études de M. J. Béchamp sur les albumines pathologiques de l'hydrocèle, de l'ascite, des épanchements pleurétiques et de la péricardite. Aucun des produits isolés ne pouvait être confondu ni avec l'ovalbumine, ni avec celles du sérum ou de la viande.

Ce n'est certes pas pour réfuter les expériences des auteurs que j'ai écrit ce qui précède sur la musculine. Si j'ai cité le Traité de chimie biologique de M. Würtz à cette occasion, c'est que je ne le possédais pas au moment d'écrire l'Introduction. Il était pourtant nécessaire de montrer, par un exemple frappant, l'état de la science résumé par un auteur aussi compétent, au moment même où je coordonnais mes recherches. On comprendra mieux pourquoi je n'ai pas craint d'allonger ce mémoire en publiant, dans le détail, les tentatives que j'ai faites pour approcher de la vérité et, s'il est permis de parler ainsi, pour dissiper de graves erreurs. Non, on ne peut pas confondre des corps aussi dissemblables.

Résumons en peu de mots ce qui ressort évidemment des recherches sur le blanc d'œuf, au sujet de ce que l'on nomme *acidalbumine*. Nous avons vu que l'addition du carbonate de soude, de l'acide acétique, de l'acide chlorhydrique ne change pas sensiblement le pouvoir rotatoire de la primovalbumine, mais élève notablement celui de la secondovalbumine, lorsque l'observation est faite aussitôt. Au contraire, si l'on fait bouillir les deux albumines avec l'acide acétique, le pouvoir rotatoire s'élève sans changer de signe, c'est-à-dire que le nombre qui l'exprime est plus grand en valeur absolue. Le produit dans lequel l'acide acétique transforme les deux albumines n'est pas le même, puisque le pouvoir rotatoire est sensiblement différent. On comprend donc que la dénomination d'*acidalbumine* ne répond à rien de défini. Il en est absolument de même si l'on considère le blanc d'œuf; dans ce cas, *a fortiori,* on ne sait pas de quoi il s'agit, puisque c'est un mélange! Ces réflexions s'appliquent aux produits de l'action de l'acide chlorhydrique sur le blanc d'œuf. A plus forte raison, c'est

donc tout à fait gratuitement que l'on a tenté d'identifier cette prétendue acidalbumine avec la musculine, laquelle est si profondément distincte de la fibrinine et des produits divers qui résultent de l'action des acides et des alcalis sur les albumines incomplexes du blanc d'œuf de poule.

CHAPITRE HUITIÈME.

GLUTEN ET ALBUMINES VÉGÉTALES.

I. — GLUTEN.

Depuis que le gluten a été découvert, il a été souvent étudié. A cette étude se sont appliqués avec le plus de succès Taddei et MM. Dumas et Cahours. MM. Marcet, Boussingault et Rüling en ont fait l'analyse élémentaire. Son histoire a été beaucoup embrouillée par Liebig d'abord et, dans ces derniers temps, par M. Ritthausen. Taddei y a distingué une partie soluble dans l'alcool, qu'il a appelée *gliadine,* et que M. Liebig a nommée *gélatine végétale,* on ne sait pas trop pourquoi, et un produit insoluble, qu'il a désigné sous le nom de *zymome,* probablement à cause de ses idées sur la cause de la fermentation. Th. de Saussure y a distingué sous le nom de *mucine* une substance que l'on nomme maintenant *mucédine,* on ne sait pas pour quel motif. Dans la suite, on a considéré le zymome de Taddei et Liebig comme étant de l'albumine coagulée (Berzélius). Jones l'appelait *fibrine,* mais son analyse répondait à celle de l'albumine. La lumière sur ce point a été faite par MM. Dumas et Cahours, qui ont confirmé une ancienne analyse de M. Dumas, d'après laquelle sa composition la rapproche non de l'albumine, mais de la fibrine. Les mêmes auteurs ont reconnu dans le gluten trois substances distinctes par leur composition et par leurs propriétés : la fibrine végétale, la caséine végétale et la glutine. M. Ritthausen, par une méthode d'analyse où intervient la potasse caustique, a obtenu des corps qu'il appelle *glutencaseïn,* ce qui me paraît être la fibrine végétale encore impure, et *glutenfibrin* ce qui me paraît être un autre mélange contenant beaucoup de glutine et qui contient plus de 54, près de 55 p. 0/0 de carbone [1].

[1] M. Ritthausen a nommé *glutenfibrin* un produit soluble dans l'alcool très

Ce que je dis du travail de M. Ritthausen est fondé sur des faits que j'avais observés avant de le connaître. J'ai suivi la méthode très rationnelle d'analyse immédiate de Taddei, Saussure et de MM. Dumas et Cahours, qui n'introduit rien d'étranger dans l'opération. Elle consiste dans l'emploi méthodique de l'alcool. Je me suis écarté en un point de la méthode de MM. Dumas et Cahours, pour la préparation de la fibrine de gluten. Au lieu de la purifier par la digestion avec la diastase, je me suis servi d'acide chlorhydrique au millième, ce qui m'a permis de découvrir dans le gluten un produit que cet acide ne dissout pas.

La méthode d'analyse que j'ai adoptée m'a permis de retrouver la *mucine* de Saussure; mais son pouvoir rotatoire la rapproche de la glutine, et sa grandeur de la caséine. C'est pour cela que je l'ai nommée caséine végétale, jusqu'à nouvel ordre, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'une nouvelle analyse élémentaire permette ce rapprochement. En somme, l'analyse immédiate nouvelle du gluten y reconnaît quatre produits :

Fibrine insoluble dans l'acide chlorhydrique au millième;
Fibrine soluble dans l'acide chlorhydrique au millième;
Glutine soluble dans l'alcool, ou simplement glutine;
Glutine soluble dans l'eau, ou caséine végétale.

Dans aucune circonstance je n'ai obtenu de produit possédant le pouvoir rotatoire d'une albumine.

Pouvoir rotatoire du gluten en solution et combinaison chlorhydrique. — Le gluten frais se dissout aisément et intégralement dans l'acide chlorhydrique au millième. La solution est trouble, grâce au corps gras emulsionné, aux granulations moléculaires qu'il renferme et à quelques débris amylacés et grains d'amidon. Par la filtration sur un filtre lavé à l'acide chlorhydrique et encore humide, on finit, en rejetant plusieurs fois sur le filtre, par obtenir une

faible. Je n'ai pas pu me procurer le travail de M. Ritthausen; ce que j'en dis est tiré du *Traité de chimie biologique* de M. Würtz, qui a adopté ses résultats sans trop de restrictions.

solution observable. Pour dissoudre 50 grammes de gluten frais 600^{cc} d'acide suffisent. La solution concentrée à l'étuve a donné, dessiccation à 100-120° :

$$\alpha_j = 6°,71 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},165, \text{ cendres } 0^{gr},0002, \; [\alpha]_j = 101°,7 \searrow.$$

Une autre préparation a donné :

$$\alpha_j = 6°,8 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},168, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 101°,2 \searrow.$$

J'ai trouvé très étrange cette quantité insignifiante de cendres. Il est clair que le pouvoir rotatoire serait plus grand, si l'acide chlorhydrique était simple dissolvant. Cette observation est nécessaire si l'on veut pouvoir conclure que le gluten a un pouvoir rotatoire qui est la moyenne de la somme de celui de ses composants. L'expérience suivante tend à démontrer, en effet, que, si les produits solubles dans l'alcool ont un pouvoir rotatoire plus grand que celui du gluten, les produits moins solubles ou insolubles ont également un pouvoir rotatoire élevé.

Le gluten de farine de blé, récent, a été épuisé par l'alcool à 85° cent. à l'ébullition, aussi longtemps que quelque chose parut se dissoudre. Le résidu inattaqué, lavé à l'eau, a été mis à digérer avec de l'acide chlorhydrique au millième. La quantité de matière dissoute a été à peine de 5 à 6 p. 0/0 du produit traité.

Examen du produit insoluble dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique au millième. — Le produit aussi divisé que possible, bien lavé à l'eau, a été dissous dans la potasse caustique très étendue. Cette solution, après plusieurs filtrations, est aisément observable. Trouvé :

$$\alpha_j = 3°,6 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},092, \text{ cendres } 0^{gr},008, \; [\alpha]_j = 97°,8 \searrow.$$

Le résidu insoluble dans la potasse était fort peu de chose: granulations moléculaires et quelques débris informes; mais la potasse pouvait avoir dissous la matière amylacée. Or cette dernière n'est pas précipitée par l'acide acétique de ses solutions alcalines étendues. On a donc traité la solution alcaline par l'acide acétique pour en précipiter la matière albuminoïde. Le produit, un peu gluant, est lavé à l'eau, à l'éther alcoolisé, puis encore à l'eau, et dissous dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau; la solution se fait aisément, et la filtration répétée la fournit limpide. Trouvé :

a. Combinaison acétique; dessiccation dans le vide, à froid :

$$\alpha_j = 5^{\circ},15 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},357, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 72^{\circ},1 \searrow.$$

Par dessiccation à 140°, p devient $p' = 0^{gr},29$ et $[\alpha]_j = 88^{\circ},8 \searrow$.

b. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140 :

$$\alpha_j = 5^{\circ},15 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},27, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 95^{\circ},4 \searrow.$$

Evidemment c'est le même pouvoir rotatoire, surtout si l'on tient compte que l'observation dans les acides a pour effet de l'abaisser.

Ainsi qu'on le verra plus loin, c'est là, sensiblement, le pouvoir rotatoire d'un mélange, celui des deux fibrines. C'est ce produit que M. Ritthausen me paraît avoir analysé comme étant le *glutencaseïn.* L'analyse que l'auteur en a donnée se rapproche, en effet, bien plus de celle de la fibrine pour le carbone que de celle de la caséine.

Solution chlorhydrique. — L'ammoniaque en sépare, sous forme

d'une masse gluante, une matière qui contient beaucoup de glutine.

J'ai donné ces résultats, bien qu'ils ne répondent à rien de réellement défini, pour mieux faire apprécier la valeur de la méthode. Nous y reviendrons.

II. — LES FIBRINES DU GLUTEN.

Pour les préparer on a opéré un peu autrement que ci-dessus. Au lieu d'épuiser le gluten par l'alcool à 85° cent., on a employé l'alcool à 70-75° cent. Le traitement a été renouvelé, à l'ébullition, aussi longtemps que quelque chose est entré en solution, en ayant soin de brasser la matière, pour renouveler les surfaces.

La partie non dissoute est délayée, en brassant, dans l'acide chlorhydrique au millième et abandonnée à macérer. On décante et l'on reprend ce qui n'est pas dissous par une nouvelle quantité d'acide au même titre. Le produit qui paraît insoluble est ainsi complètement épuisé par l'acide; ce qui l'amène en un état d'assez grande division qui l'empêche de se bien déposer.

La solution chlorhydrique. — Elle est précipitée très exactement par l'ammoniaque étendue; il se forme un précipité gluant, qui se rassemble en une masse plus ou moins molle. Le précipité étant bien rassemblé, on met *à part les eaux mères.* Le précipité visqueux et gluant est repris par l'alcool à 72-75° cent. à froid. Une partie se dissout et ce qui ne se dissout pas cesse d'être visqueux. Le lavage est ainsi continué aussi longtemps que l'alcool dissout quelque chose. Les liqueurs alcooliques sont distillées, et le résidu de la distillation encore repris, à froid, par l'alcool à 75° cent.; une partie refuse encore de se dissoudre. *On met à part les eaux mères alcooliques.*

Le produit non dissous par l'acide chlorhydrique. — La matière, qui était si divisée qu'elle ne se déposait pas dans l'acide chlor-

hydrique, rendait la fin du traitement très difficile. On a saturé très exactement par l'ammoniaque. Le précipité volumineux qui se sépara ainsi a été bien lavé à l'eau, et introduit dans une fiole avec de l'alcool et de l'éther, pour le dégraisser bien complètement. Après ce traitement, la matière est remise avec l'acide chlorhydrique au millième; elle se divise de nouveau; mais on peut filtrer. Le filtre retient une sorte de pulpe. Quant à la solution chlorhydrique, elle donne le même précipité gluant et visqueux que dans le premier traitement et, traité par l'alcool, il fournit les mêmes produits soluble et insoluble. Quant au précipité pulpeux que le filtre a retenu, il est largement lavé à l'acide au millième, puis à l'alcool et à l'éther. C'est la *fibrine insoluble* dans l'acide chlorhydrique, mêlée des impuretés, granulations moléculaires et autres, du gluten.

Les deux produits que je désigne par *fibrine soluble* dans l'acide chlorhydrique au millième et par *fibrine insoluble* dans le même acide sont en quantité variable dans le gluten; je n'en ai pas fait de dosage, mais il m'a paru que l'insoluble représentait à peine le quart de la soluble.

1. *Fibrine de gluten insoluble dans l'acide chlorhydrique au millième.* — Elle se dissout dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, déjà à froid. La filtration sépare les impuretés. Trouvé :

a. Combinaison acétique, dessiccation à 130° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}5 \curvearrowleft,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}142,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 79^\circ{,}2 \curvearrowleft.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}5 \curvearrowleft,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}128,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 87^\circ{,}9 \curvearrowleft.$$

Une autre opération, sur un autre produit, a donné :

$$\alpha_j = 5^{\circ} \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},269, \text{ cendres } 0^{gr},003, \ [\alpha]_j = 92^{\circ},9 \searrow.$$

2. *Fibrine de gluten soluble dans l'acide chorhydrique au millième.* — La matière, bien lavée à l'alcool, à l'éther, encore à l'alcool et à l'eau, a été dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à froid. Trouvé :

a. Combinaison acétique, à 120° cent. :

$$\alpha_j = 4^{\circ},14 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},112, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 92,^{\circ}4 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^{\circ},14 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},104, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 99^{\circ},5 \searrow.$$

Le produit d'une autre opération a donné :

$$\alpha_j = 4^{\circ},5 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},110, \text{ cendres } 0^{gr},003, \ [\alpha]_j = 102^{\circ},3 \searrow.$$

Il paraît évident que les deux matières représentent le même corps. Les pouvoirs rotatoires, bien que notablement différents, ne contredisent pas assez cette supposition, surtout si l'on considère que ce que je nomme fibrine insoluble contenait toutes les impuretés du gluten. Malgré cette observation, je laisse subsister la distinction qui m'avait paru nécessaire. La fibrine insoluble serait-elle l'autre ayant subi une coagulation pendant l'ébullition? Quoi qu'il en soit, on voit bien que le pouvoir rotatoire confirme celui qui a été obtenu plus haut pour la solution potassique et acétique du produit insoluble total de l'action de l'alcool sur le gluten. Il me

paraît bien évident, maintenant, que c'est ce mélange que M. Ritthausen a analysé. Or ce mélange contenait de la glutine.

On ne manquera pas de remarquer que la glutine peut déterminer la solubilité de la fibrine dans l'alcool; la purification de la fibrine soluble le démontre très nettement.

Sur la quantité d'acide acétique fixée par la fibrine de gluten.

1. *Fibrine de gluten insoluble.* — Une détermination sur une trop petite quantité de composé acétique a donné 16,1 p. 0/0.

2. *Fibrine de gluten soluble.* — 35^{cc} de la solution acétique qui a servi à la seconde détermination du pouvoir rotatoire ont été évaporés, puis séchés dans le vide jusqu'à poids constant. Le produit a été distillé comme à l'ordinaire. Trouvé :

Combinaison acétique de fibrine de gluten	$1^{gr},048$
Acide acétique obtenu	0 ,276
Acide acétique p. 0/0	26.3

Cette détermination a donné lieu à une vérification importante. Puisque $1^{gr},048$ de composé acétique étaient contenus dans 35^{cc} de solution, si l'on en déduit $0^{gr},276$ d'acide acétique, on aura pour différence $0^{gr},772$, qui représentent précisément la quantité de fibrine que contenaient les 35^{cc}. On a donc, les cendres étant déduites :

$$\alpha_j = 4^\circ,5 \searrow, \; l = 2, \; v = 35^{cc}, \; p = 0^{gr},772, \; [\alpha]_j = 102^\circ \searrow.$$

Analyse élémentaire de la fibrine soluble de gluten. — C'est la matière qui a servi aux déterminations précédentes. Après les traitements répétés à l'alcool, à l'éther, etc., elle était devenue friable, même quand elle était encore imprégnée d'alcool. Bref, elle ne contenait plus aucune trace de glutine. Séché à 140°, vide.

I. $1^{gr},07$ de matière laissent $0^{gr},011$ de cendres, soit 1.03 p. 0/0. Ces cendres sont rouges.

II. $0^{gr},5685$ de matière et $0^{gr},5627$, cendres déduites, donnent $1^{gr},075$ d'acide carbonique et $0^{gr},365$ d'eau.

III. $0^{gr},457$ de matière, ou $0^{gr},4523$ corrigés des cendres, donnent $65^{cc},5$ d'azote, à 16° et $0^{m},765$, le gaz humide.

IV. $0^{gr},075$ de matière, d'un autre échantillon, laissent $0^{gr},0065$ de cendres; soit 0.605 p. 0/0; les cendres sont encore rouges.

V. $0^{gr},239$ de matière (corrigés des cendres) donnent $0^{gr},463$ d'acide carbonique.

VI. $0^{gr},5448$ de matière, cendres déduites, donnent $1^{gr},045$ d'acide carbonique.

VII. $0^{gr},27$ de matière, corrigée, donnent $0^{gr},17$ d'eau.

Les expériences V et VI avaient été dirigées en vue de l'acide carbonique, et l'expérience VII en vue de l'hydrogène.

Ces résultats, calculés en centièmes, donnent :

	II	III	V	VI	VII	Moyenne.
Carbone.......	52.10	"	52.83	52.3	"	52.41
Hydrogène.....	7.21	"	"	"	7.0	7.10
Azote.........	"	16.94	"	"	"	16.94

Ces analyses reproduisent précisément les nombres de la fibrine. Ils me paraissent conformes à ceux des analyses de MM. Dumas et Cahours. Si pour la fibrine végétale ces chimistes ont obtenu un peu plus de carbone, cela tient sans doute au procédé de purification. Ces messieurs faisaient digérer le gluten épuisé par l'alcool, etc., avec une solution de diastase [1]. Le procédé de purification que j'ai adopté est plus à l'abri des causes d'altération, et l'on sait

[1] *Annales de chimie et de physique* (3), VI, p. 402.

par les expériences de MM. Dumas et Cahours que l'action prolongée de l'eau chaude a pour effet d'altérer la fibrine végétale [1].

III. — GLUTINES.

1. *Glutine extraite directement du gluten par ébullition dans l'alcool à 85° cent.* — La solution alcoolique a été distillée, le résidu de la distillation a été redissous dans l'alcool, et la matière précipitée de la solution par l'éther. Le précipité est visqueux; il a été débarrassé de corps gras par l'éther, etc. Le produit ainsi purifié se dissout le mieux dans l'alcool à 70-75° cent.

a. La solution alcoolique a donné, p déterminé à 140° :

$$\alpha_j = 8°{,}06 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}199, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \; [\alpha]_j = 101°{,}3 \searrow.$$

b. La solution alcoolique a été encore distillée, afin d'en séparer la glutine. Le résidu de la distillation s'est trouvé soluble dans l'eau, mais trouble. Si l'on passe la solution plusieurs fois sur un peu de noir animal, elle finit par filtrer limpide. Trouvé :

$$\alpha_j = 8°{,}06 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}1845, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \; [\alpha]_j = 109°{,}2 \searrow.$$

Ce résultat m'a paru très curieux. J'ai évaporé une partie de la solution à siccité; repris par l'eau, le résidu y est insoluble et redevient visqueux; le résidu desséché a même été chauffé à 130-140°, et il a été trouvé insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool à 75° cent. sans résidu. Il y aurait donc une modification de la glutine, soluble dans l'eau, qui y redevient insoluble, tout en restant soluble dans l'alcool.

[1] *Annales de chimie et de physique* (3), VI, p. 403.

c. Une partie de la même glutine, insoluble dans l'eau, a été dissoute dans l'acide chlorhydrique au millième et reprécipitée par l'ammoniaque. Le précipité visqueux, bien lavé à l'eau en brassant, se dissout dans l'alcool à 75° cent. Trouvé :

$$\alpha_j = 3°,58 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},08, \text{ cendres } 0, \; [\alpha]_j = 111°,8 \searrow.$$

Cette matière rappelle la caséine végétale de MM. Dumas et Cahours.

2. *Glutine extraite directement du gluten par l'ébullition dans l'alcool à 75° cent.* — La solution alcoolique est distillée. La glutine se sépare à l'état visqueux. L'eau surnageant, le produit est mis à part.

Quant à la masse visqueuse, pour juger de son homogénéité, elle est traitée par l'alcool à 72-75° cent., de façon à ne pas tout dissoudre. A′, partie dissoute; A″, partie non dissoute.

A′. La solution est presque limpide; l'éther en sépare la glutine sous la forme d'une masse volumineuse qui ne se rassemble pas; un peu d'alcool concentré détermine aussitôt la séparation de la glutine, avec l'apparence accoutumée. Pour mieux la purifier, elle est redissoute et reprécipitée de la même manière. Après l'avoir encore lavée à l'éther, on l'a mise à sécher. Elle apparaît alors sous la forme d'écailles transparentes.

Pour en prendre le pouvoir rotatoire, on en a fait une solution dans l'alcool à 72-75° cent. Trouvé :

$$1° \quad \alpha_j = 18°,5 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},45, \text{ cendres } 0, \; [\alpha]_j = 102°,8 \searrow.$$

$$2° \quad \alpha_j = 9°,3 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},226, \text{ cendres } 0, \; [\alpha]_j = 102°,9 \searrow.$$

A″. La partie non dissoute et imprégnée d'alcool est reprise par

l'éther à plusieurs reprises, puis par l'alcool et l'éther, pour bien épuiser de corps gras. Après ce traitement, la matière est encore reprise par l'alcool à 72-75° cent.; tout ne se dissout pas, même à l'ébullition. Laissé bien reposer, décanté l'alcool et traité la solution par l'éther, comme il a été dit pour A'. On obtient alors une matière complètement soluble dans l'alcool à 72-75° cent. La solution a donné :

$$\alpha_j = 12°,9 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},315, \text{ cendres, traces, } [\alpha]_j = 102°,3 \searrow.$$

Remarque I. — La partie insoluble dans l'alcool à 72-75° cent. du produit A″, bien épuisée par l'alcool à 72-75° cent., est décidément insoluble dans ce véhicule. Après avoir été encore lavé à l'éther, à l'alcool et à l'eau, le produit est repris par l'acide chlorhydrique au millième. Une partie très notable refuse de s'y dissoudre. C'est un mélange des deux fibrines.

Remarque II. — Ces purifications conduisent à faire une remarque qui, dans l'espèce, a son importance et sur laquelle j'ai déjà insisté. On a vu, au début de ce chapitre, que le gluten est soluble en totalité dans l'acide chlorhydrique au millième. Comment cela peut-il se faire si le gluten contient un produit insoluble dans l'acide chlorhydrique? On a vu aussi que la solution alcoolique que fournit le gluten, après purification, laisse des produits insolubles dans l'alcool et dans l'acide chlorhydrique très affaibli. Comment cela peut-il se faire? Pas autrement, me semble-t-il, qu'en admettant que la glutine, en présence de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, favorise la dissolution des fibrines, en quelque sorte à l'état naissant, dans ces dissolvants, de la même manière que les corps gras se dissolvent les uns les autres. Mais l'influence dissolvante de la glutine ne s'exercerait pour les principes immédiats du gluten que dans l'état naissant, en quelque sorte.

En procédant comme je viens de le dire, il m'est arrivé d'obtenir

des solutions alcooliques qui ont déposé un produit floconneux semblable à celui que MM. Dumas et Cahours ont signalé sous le nom de caséine végétale ou de la farine; mais le produit que j'ai obtenu, lavé à l'eau, à l'éther et à l'alcool éthéré, ne s'est jamais trouvé totalement soluble dans l'acide chlorhydrique au millième. C'est une question à reprendre.

3. *Glutine extraite des parties aqueuses de la distillation des solutions alcooliques brutes de gluten et de la préparation de la fibrine.* — Les liqueurs, très concentrées, ont été traitées par l'alcool à 90° cent.; il s'est séparé un précipité floconneux, qui, lavé à l'alcool plus faible (85° cent. et 80° cent.), puis essoré, s'est trouvé en partie soluble dans l'eau. Le produit que l'eau ne dissout pas se dissout dans l'alcool à 72-75° cent., et la solution, obtenue bien limpide après plusieurs filtrations, a donné :

$$1^\circ \quad \alpha_j = 4^\circ{,}51 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}111, \text{ cendres, traces, } [\alpha]_j = 101^\circ{,}6 \searrow.$$

Un produit d'une autre opération était soluble dans l'alcool très faible :

$$2^\circ \quad \alpha_j = 6^\circ{,}4 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}157, \text{ cendres } 0^{gr}{,}006, \; [\alpha]_j = 101^\circ{,}9 \searrow.$$

Un produit a donné :

$$3^\circ \quad \alpha_j = 4^\circ{,}7 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}114, \text{ cendres, traces, } [\alpha]_j = 103^\circ \searrow.$$

Un autre produit a donné :

$$4^\circ \quad \alpha_j = 5^\circ{,}04 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}25, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \; [\alpha]_j = 100^\circ{,}8 \searrow.$$

Pouvoir rotatoire d'une glutine dans l'acide acétique. — $0^{gr},73$ de glutine séchée à 120-130° cent. ont été dissous dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Il y a un peu de résidu insoluble, ce qui oblige à déterminer le pouvoir rotatoire par voie indirecte.

Trouvé :

a. Composé acétique, dessiccation à 120° :

$$\alpha_j = 5°,6 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},14, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 100° \searrow.$$

b. Après destruction du composé acétique, dessiccation à 120° :

$$\alpha_j = 5°,6 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},126, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 111°,1 \searrow.$$

Nous retombons sur un nombre déjà obtenu.

Quantité d'acide acétique fixée par la glutine.

Composé acétique, séché sur la chaux vive, dans le vide	$0^{gr},457$
Acide acétique obtenu par la distillation	0 ,078
Acide acétique p. 0/0	17.1

4. *Glutine soluble dans l'eau.* — Ce produit existe surtout dans les eaux mères chlorhydriques saturées par l'ammoniaque, dont on a séparé la fibrine de gluten. Les eaux mères sont concentrées au bain-marie. Lorsque la concentration a amené les liqueurs à précipiter par l'alcool, on y ajoute assez d'alcool à 94° cent. pour tout précipiter. Le précipité, lavé à l'alcool, se trouve souvent totalement soluble dans l'eau froide. Nous avons vu que les parties aqueuses des distillations de solutions alcooliques ont également donné un semblable produit.

Les solutions aqueuses de plusieurs préparations ont donné, après dessiccation à 120° :

$$a.\ \alpha_j = 6^{\circ}\nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},132,\ \text{cendres}\ 0^{gr},003,\ [\alpha]_j = 113^{\circ},5\nwarrow.$$

$$b.\ \alpha_j = 3^{\circ},8\nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},084,\ \text{cendres nulles},\ [\alpha]_j = 113^{\circ}\nwarrow.$$

$$c.\ \alpha_j = 1^{\circ},8\nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},0425,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 105^{\circ},8\nwarrow.$$

Le pouvoir rotatoire moyen de cette matière, qui rappelle la *mucine* de Saussure, est donc — 110°,8.

Il m'est arrivé de trouver deux fois des produits solubles dans l'eau, dont le pouvoir rotatoire était celui de la glutine :

$$1^{\circ}\ \alpha_j = 7^{\circ},72\nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},19,\ \text{cendres}\ 0^{gr},008,\ [\alpha]_j = 101^{\circ},6\nwarrow.$$

$$2^{\circ}\ \alpha_j = 6^{\circ}\nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},15,\ \text{cendres}\ 0^{gr}007,\ [\alpha]_j = 100^{\circ}\nwarrow.$$

Peut-être la solubilité était-elle due à l'abondance de la matière minérale qui est restée après l'incinération.

La matière de l'observation n° 2, qui avait pour pouvoir rotatoire — 100°, a donné, en solution acétique, pour le composé acétique, dessiccation dans le vide, sur chaux vive :

$$\alpha_j = 3^{\circ},9\nwarrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},274,\ \text{cendres}\ 0^{gr},008,\ [\alpha]_j = 71^{\circ},2\nwarrow.$$

La quantité d'acide acétique fixée a été de 23 p. 0/0.

Tels sont les faits, et ils sont constants. Et maintenant je dois avouer que ce travail n'est pas aussi complet que je l'aurais voulu.

Tels qu'ils sont, ces résultats font clairement voir combien M. Dumas a eu raison de considérer la fibrine du gluten comme différente de l'albumine coagulée.

La glutine, telle que les auteurs l'ont obtenue, était peut-être encore mêlée d'un peu de fibrine, mais il est certain qu'elle ne contenait pas de glutine soluble. Ce sera à l'analyse élémentaire de nous apprendre si celle-ci est isomérique avec la vraie *glutine* de MM. Dumas et Cahours.

IV. — ALBUMINES VÉGÉTALES.

Albumine du blé ou de la farine. — J'ai le très vif regret de ne pouvoir rien donner ici sur cette albumine, qui offre tant d'intérêt. Je n'ai pas encore réussi à obtenir des résultats assez nets et assez constants pour pouvoir les publier. C'est une nécessité de ma situation de ne rien livrer au hasard.

Il en est à peu près de même de l'étude des albumines végétales d'autres provenances. Mais les pouvoirs rotatoires que j'ai obtenus permettent d'affirmer qu'il y en a plusieurs de distinctes. Voici les pouvoirs rotatoires de deux d'entre elles.

Albumine de moutarde blanche. — Les eaux mères que l'on obtient dans la préparation de la légumine de cette graine précipitent abondamment par l'alcool. Le précipité étant recueilli sur le filtre est blanc. Le précipité, lavé à l'alcool à 80° cent., essoré, est repris par l'eau pour dissoudre la zymase [1]. La partie insoluble, bien lavée à l'eau, se dissout aisément dans une solution étendue de soude caustique, sans gélatiniser (ce qui la distingue déjà de la plupart des albumines) ou sans même devenir mucilagineuse. La solution filtrée est aussitôt précipitée par l'acide acétique. La matière précipitée, bien lavée, se dissout aisément, après cette purification, dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau.

[1] Voir au chapitre des *zymases*.

Trouvé :

a. Composé acétique, dessiccation à 100° :

$$\alpha_j = 4°,12 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},151,\ \text{cendres}\ 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 68°,2 \searrow.$$

b. Après destruction du composé acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4°,12 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},131,\ \text{cendres}\ 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 78°,6 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire de cette matière est très voisin de celui de la légumine. Serait-ce un état particulier de celle-ci?

Albumine de levure de bière. — Elle a été obtenue en épuisant la levure, bien lavée et très belle, par une solution très étendue de potasse caustique. La solution alcaline étant précipitée par l'acide acétique et la matière bien lavée, on obtient un produit qui se dissout assez facilement dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La solution doit être observée en solution étendue, car elle est toujours un peu colorée. Trouvé, après destruction du composé acétique et dessiccation à 130° :

$$\alpha_j = 1°,95 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},111,\ \text{cendres déduites},\ [\alpha]_j = 43°,9 \searrow.$$

C'est là presque le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf.

CHAPITRE NEUVIÈME.

MATIÈRE COLORANTE DU GLOBULE DU SANG DE BOEUF. — GLOBULINE.

Je ne me propose pas de faire l'histoire des travaux dont le globule sanguin a été l'objet. Je veux seulement exposer l'état actuel de l'opinion des chimistes au sujet de la matière colorante de ces globules.

Les chimistes et les physiologistes ont beaucoup varié sur la constitution et la nature des matériaux constitutifs du globule sanguin. Berzélius a considéré le contenu des globules rouges comme formé d'une matière albuminoïde, supposée incolore, qu'il a nommée *globuline,* et d'une matière colorante rouge, l'*hématosine* de Le Canu ou de M. Chevreul.

Lehmann[1], en 1853, considérait dans le globule sanguin, abstraction faite de la graisse, des matières extractives, etc., et des matières minérales, ces deux substances dans le rapport suivant :

Hématosine	16.75
Globuline et membranes	282.22

En 1855, le même physiologiste[2] remplace le rapport précédent par les suivants :

Hématosine	16.75
Hématocristalline	241.07
Membranes cellulaires	41.42

De façon que Lehmann a considéré, avec Berzélius, la partie

[1] *Lehrbuch der physiologischen Chemie,* t. II, p. 13.
[2] *Précis de chimie physiologique ;* traduit par Drion, p. 115.

albumineuse du globule sanguin comme un mélange d'une matière incolore, nommée *globuline* et plus tard *hématocristalline:* la matière que Funke nommait cristaux du sang. Aujourd'hui on nomme hémoglobine la matière colorante rouge du sang; on la suppose associée, dans le globule, avec d'autres matières albuminoïdes, avec la lécithine, etc. Il n'est plus question de globuline.

M. Dumas[1] a publié une analyse des globules rouges qui doit être rapportée. Après un traitement approprié, destiné à enlever ce qui n'est point albuminoïde, déduction faite des cendres, les globules rouges contiennent :

	Femme.	Chien.		Lapin.
Carbone	55.1	55.1	55.4	54.1
Hydrogène	7.1	7.2	7.1	7.1
Azote	17.2	17.3	17.3	17.5

Cette analyse doit être rapprochée de l'analyse de l'hématocristalline par Lehmann (cendres déduites) :

Carbone	55.41	55.24	55.18
Hydrogène	7.08	7.12	7.14
Azote	17.27	17.31	17.40
Soufre	0.25	0.21	0.25

Ces deux analyses convergent vers l'identité; de façon que la matière organique des globules rouges, dans la totalité, a la même composition que ce que Lehmann considérait comme la matière incolore par laquelle il avait remplacé la globuline de Berzélius.

M. Dumas a fait suivre ses analyses des réflexions suivantes, qu'il est bon de rappeler.

« Il résulte, dit l'illustre chimiste, il résulte évidemment de ces analyses, comme on l'avait conclu des propriétés des globules du sang, que ces corps appartiennent à la famille des matières albuminoïdes. Si le carbone qu'ils renferment s'élève à un chiffre

[1] *Comptes rendus*, t. XXII, p. 906.

un peu supérieur à celui de la caséine et de l'albumine, c'est que dans les globules rouges il existe une matière colorante bien plus corbonée qu'elle. »

Cette observation n'était pas superflue. Aujourd'hui on conteste à la matière la plus importante, au moins par sa quantité, du globule sanguin, à l'hémoglobine, la nature albuminoïde, parce qu'elle contient du fer. Cependant les analyses que l'on a publiées de l'hémoglobine, en y comprenant le fer et le soufre comme éléments constituants, représenteraient exactement l'analyse que M. Dumas a faite de la matière essentielle du globule rouge. Il faudrait donc conclure que le globule rouge n'est pas essentiellement constitué par une matière de la famille des albuminoïdes.

M. Ad. Würtz s'exprime comme ceci :

« On désigne aujourd'hui sous le nom d'oxyhémoglobine la matière cristallisable qui forme la masse des globules rouges du sang. Elle ne doit pas être comptée au nombre des matières albuminoïdes. Elle s'en éloigne par sa composition, car elle renferme du fer au nombre de ses éléments, et, chose importante, de l'oxygène, avec lequel elle est faiblement combinée [1]. » Il y aura lieu de discuter cette manière de voir. Pour moi, je considère la molécule de l'hémoglobine comme un tout dans lequel le groupe chimique qui contient le fer est comme le groupe éthyle dans l'éthyloxamide; or peut-on dire que l'éthyloxamide n'appartient pas à la famille des amides et même des oxamides ?

De ce que l'on peut isoler du globule rouge une matière rouge, soluble dans l'eau, que l'on nomme hémoglobine, il ne résulte pourtant pas, malgré la constance de la composition, que ce soit un principe chimique défini, pouvant avoir sa fonction propre, capable, comme tel, d'entrer en combinaison; ce pourrait être un mélange intime, à peu près constant, ou même constant (comme le tout qu'on appelle gluten, ou comme l'albumine du blanc d'œuf, qui sont pourtant des mélanges), dans lequel la matière albumi-

[1] *Traité de chimie biologique*, p. 297.

noïde supposée incolore et soluble de Berzélius serait le dissolvant de l'hématosine, celle-ci étant elle-même dans le globule sanguin, sous la forme d'une modification soluble. Et cette supposition est justifiée par l'identité des résultats analytiques de M. Dumas, de Lehmann et de ceux dont ce que l'on a appelé hémoglobine a été l'objet. Le fait que l'hémoglobine n'est peut-être pas un produit défini, même quand on l'a obtenue sous la forme d'hémato-cristalline, résulte de son mode de préparation, des circonstances de cette préparation, de sa manière d'être dans plusieurs circonstances, et même de son analyse élémentaire, puisque la quantité de carbone, en centièmes, a pu varier de 52.85 à 54.87, c'est-à-dire de 2 p. 0/0 [1].

J'ai pensé que, si la matière colorante rouge du sang est une substance albuminoïde définie, elle pourrait bien contracter combinaison avec l'oxyde de plomb, comme d'autres matières albuminoïdes, et qu'on pourrait ainsi l'obtenir isolée par voie chimique, en tant que composé chimique, en vertu d'une fonction chimique déterminée; dans le cas contraire, que j'arriverais à isoler, par voie de précipitation, ce qui se trouve mêlé avec elle. La supposition s'est trouvée réalisable dans le premier sens, à l'aide d'un tour de main.

Extraction de la matière colorante du sang, dans le sang défibriné. — Le sang de bœuf défibriné est délayé dans l'eau jusqu'au point où les globules rouges ne sont plus visibles au microscope. Alors on ajoute au mélange de l'extrait de saturne (du Codex français) de façon à séparer ce qu'il est capable de précipiter, sans en ajouter un excès, afin de ne pas redissoudre de précipité albumineux. La solution, bien exactement filtrée, est ensuite traitée par le sous-acétate de plomb ammoniacal (5 à 6 parties de sous-acétate pour une partie d'ammoniaque caustique de concentration moyenne), aussi longtemps qu'il s'y forme un précipité. Celui-ci est

[1] *Traité de chimie biologique*, p. 303.

bien plus abondant que le premier. En procédant avec soin, il arrive un moment où la liqueur filtrée ne contient plus rien de précipitable dans ces conditions, et où il n'y a pas de plomb en excès dans la liqueur, ce dont on peut s'assurer par l'hydrogène sulfuré. On filtre pour recueillir le précipité; il est rouge, mais il se décolore par le lavage; il contient les albumines du sérum. La matière colorante reste en solution, et la liqueur filtrée est d'un beau rouge, comme est la solution du sang lui-même. Au spectroscope elle donne les deux bandes d'absorption α et β de ce que l'on nomme oxyhémoglobine, entre les raies D et E de Frauenhofer, la plus étroite près de D, la plus large près de E. Chauffée à 60°, elle commence à se coaguler; elle donne aisément les cristaux d'hémine lorsqu'on la chauffe avec un peu de chlorure de sodium et d'acide acétique cristallisable. — La matière colorante du sang n'est donc pas précipitable par l'extrait de saturne ammoniacal; en quoi elle se distingue de presque toutes les albuminoïdes solubles.

Voici par quel tour de main on la précipite elle-même, en combinaison plombique.

A la solution filtrée, bien limpide, on ajoute la moitié de son volume environ d'alcool à 40° ou 45° cent. Le mélange reste absolument limpide, lorsque les précipitations précédentes ont été exactement faites. Si l'on ajoute à cette nouvelle solution de l'extrait de saturne ammoniacal, il se produit un précipité rouge abondant, volumineux; et si la quantité d'alcool ajoutée a été suffisante, la précipitation peut être si complète que la séparation du précipité par le filtre fournit des eaux mères décolorées. Le précipité est recueilli et lavé à l'abri de l'air (sous une cloche garnie de chaux ou de potasse caustique), avec de l'eau alcoolisée marquant 20° à 25° cent. Le précipité, lavé, délayé dans l'eau, est décomposé par un courant d'acide carbonique; la matière colorante est mise en liberté, possédant les caractères spectroscopiques qu'elle a dans le sang; le carbonate de plomb se dépose incolore. Nous reviendrons tout à l'heure sur les propriétés de cette matière et sur sa composition.

Extraction de la matière colorante des globules eux-mêmes. — Les globules sont précipités du sang défibriné par le sulfate de soude, selon la méthode connue. Pour obtenir les globules mieux débarrassés de sérum, j'ai employé 5 volumes de solution presque saturée à la température de 10° à 14° cent., température à laquelle l'opération a été faite. Le mélange rutilant a été jeté sur plusieurs filtres, afin de séparer plus rapidement les globules et d'éviter le genre d'altération dont parle M. Dumas, sans avoir recours au courant d'oxygène destiné à conserver l'artérialisation des globules [1]. Les globules ont été lavés une fois avec la solution de sulfate de soude. Si toute l'opération a été conduite à sa fin dans l'intervalle de huit heures, les liqueurs filtrées sont incolores.

Dès que les globules sont égouttés, on jette les filtres dans de l'eau aérée froide pour les dissoudre; la masse est passée par un tamis fin, pour enlever le papier. On s'arrange pour que le volume de la solution fasse environ deux fois et demie le volume du sang employé.

La solution est traitée par l'extrait de saturne, très exactement, pour précipiter tout l'acide sulfurique du sulfate de soude, etc. On filtre avec soin; le filtre retient, avec le sulfate de plomb, les membranes enveloppes des globules. Lorsque la préparation des globules a été bien faite, la solution ne fournit pas ou presque pas de précipité par le sous-acétate de plomb ammoniacal. Quoi qu'il en soit, on ajoute un peu de ce réactif, pour précipiter exactement ce qu'il est capable d'en séparer, et l'on filtre encore. Alors on procède comme plus haut : ajouter à la liqueur la moitié de son volume d'alcool à 40-45° cent. et précipiter par le sous-acétate ammoniacal, etc. Je n'ajoute que les observations suivantes. Il vaut mieux, quand il ne s'agit pas de dosages, employer une quantité insuffisante d'alcool qu'un excès, car l'alcool trop concentré détermine la coagulation du précipité plombique, et l'acide

[1] M. Dumas a noté que les globules, en cessant d'être artérialisés, laissent échapper leur matière colorante. Pour éviter la désartérialisation, il fait passer un courant d'air dans le liquide, sur le filtre. (*Comptes rendus, loco cit.*)

carbonique ne le décompose plus. Il est aussi nécessaire d'employer le sous-acétate ammoniacal d'une alcalinité suffisante; le réactif trop peu ammoniacal précipiterait mal, ou ne précipiterait pas complètement. Quand l'opération a bien réussi, le précipité est d'un beau rouge brique. Il est utile d'ajouter un peu de carbonate d'ammoniaque au moment de décomposer le précipité par l'acide carbonique; alors la précipitation du plomb est complète. On laisse déposer le carbonate de plomb à basse température, et une filtration soignée fournit la matière, dans une liqueur, d'un très beau rouge. La solution offre d'ailleurs les bandes d'absorption caractéristique du sang artérialisé. L'expérience ne réussit bien qu'en hiver. En été, il faut opérer vite et sur de petites quantités pour obtenir un bon résultat. La solution peut être évaporée à basse température; la matière s'obtient alors en lamelles couleur grenat. Elle se dessèche en s'altérant, mais en restant soluble, à une température de 30° à 40°.

Ce que je vais rapporter de ses propriétés est relatif à la solution qui donne les deux bandes d'absorption du sang artérialisé, ou de ce que l'on a nommé oxyhémoglobine.

La solution qui contient 5 à 6 p. o/o de cette substance commence à coaguler à 55° cent.; la coagulation est complète à 65-67° cent. Si la solution est plus étendue, la coagulation ne commence qu'à 62° et n'est complète qu'à 72°.

La solution précipite par l'alcool, et la matière en est coagulée. Le précipité est d'un beau rouge. Les liqueurs alcooliques décolorées ne contiennent pas de matière albuminoïde. Le coagulum par l'alcool n'est pas muqueux, mais dur et friable; en séchant il reste rouge.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

Des cendres. Dosage du fer. — Pour cette détermination comme pour les autres, la matière était précipitée par l'alcool, le coagulum lavé à grande eau, encore à l'alcool et à l'éther, puis séché à 120°.

Lorsque, pour l'incinération, la matière est chauffée sur la lampe à gaz, elle semble entrer en fusion, se boursoufle beaucoup, répand l'odeur infecte de corne brûlée, prend feu, brûle avec une flamme éclairante rouge, puis continue à brûler comme de l'amadou, pour laisser des cendres rouges, très volumineuses et légères, que le moindre souffle emporte. Ces cendres, délayées dans l'eau, donnent un dépôt ocreux; l'eau ne devient ni acide, ni alcaline.

I. 2gr,33 de matière laissent 0gr,016 de cendres; soit 0.687 p. 0/0.

II. 1gr,985 de matière laissent 0gr,015 de cendres; soit 0.756 p. 0/0.

III. 2gr,01 de matière laissent 0gr,015 de cendres; soit 0.746 p. 0/0.

Pour analyser ces cendres, on a opéré sur une masse de 8gr,335 de matière colorante, qui ont produit 0gr,071 de cendres, lesquelles, analysées, ont donné 0gr,058 de peroxyde de fer; ce qui démontre que les cendres n'étaient formées, à 0gr,013 près, que de peroxyde. En établissant le calcul suivant :

Matière colorante	8gr,335
Cendres	0 ,071
Différence. — Matière organique non ferrugineuse	8gr,2640
Addition. — Fer correspondant à 0gr,058 de peroxyde	0gr,0396
Somme. — Matière organique ferrugineuse, cendres déduites	8gr,3036

Or, si l'on rapporte le fer à 8gr,3036 de matière organique ferrugineuse, on trouve 0.477 p. 0/0.

Une analyse élémentaire a donné, pour la matière de l'opération III ci-dessus, dessiccation à 140°, vide sec :

I. $0^{gr},369$ de matière, cendres déduites, ont donné $0^{gr},245$ d'eau et $0^{gr},738$ d'acide carbonique.

II. $0^{gr},444$ de matière, cendres déduites, ont produit $64^{cc},5$ de gaz azote à 15° et $0^{m},761$, le gaz humide. D'où, en centièmes :

Carbone	54.54
Hydrogène	7.40
Azote	17.06

Cette analyse, que je ne donne qu'à titre de renseignement, est dans le même sens que les analyses de M. Dumas pour les globules en totalité et de Lehmann pour l'hématocristalline. Quant au dosage du fer, il est dans le sens des dosages de M. Hoppe-Seyler pour l'hémoglobine.

La façon dont j'ai isolé cette substance me porte à penser qu'elle est, non pas un mélange plus ou moins intime, comme le supposaient Berzélius et Lehmann, mais un composé chimique défini, à fonction d'acide, comme toutes les matières albuminoïdes. Le fer y existe dans une molécule incomplexe de sa formule, tout comme l'urée dans les albuminoïdes. Rien n'empêche d'admettre que cette molécule est l'hématosine [1]. J'admets donc que la matière que j'ai isolée est une substance albuminoïde, dans laquelle l'hématosine existe au même titre que l'hydrate de benzoïle ou la glucose dans l'amygdaline. Essayons de le démontrer.

Dédoublement de la matière colorante rouge des globules en matière albuminoïde incolore et en hématosine. — Le Canu avait obtenu, par le traitement du caillot sanguin par l'acide sulfurique, une substance soluble dans l'alcool sulfurique, qu'il nomma hématosine.

[1] Il convient de conserver le nom d'*hématosine*, au lieu d'*hématine*, qui prête à confusion et qui a été appliqué à la matière cristallisée que l'on extrait du bois de campêche : *Hematoxylon campechianum.*

Berzélius, appliquant le même procédé, retirait la même matière des globules rouges séparés par le sulfate de soude. L'hématosine obtenue n'est jamais qu'une petite fraction de la masse de globules employés.

Quant à la matière qui reste insoluble dans l'alcool, *la globuline de Berzélius* (?), on ne la connaît pas.

On a aussi essayé de dédoubler par les acides le produit que l'on a nommé oxyhémoglobine; mais on n'a rien obtenu de net, permettant d'isoler la matière qui prend naissance en même temps que l'hématosine.

J'ai réussi à dédoubler très nettement la matière colorante obtenue par le procédé que j'ai décrit. J'ai isolé l'hématosine très pure et une matière albuminoïde incolore, dont j'ai pu prendre le pouvoir rotatoire.

Je ne veux pas allonger ce mémoire en racontant tous les essais infructueux ou plus ou moins réussis que j'ai faits pour résoudre l'important problème dont il s'agit. Je dirai seulement que rien n'est plus aisé et peut-être plus net que le dédoublement de la matière colorante rouge. C'est même une fort belle expérience de cours.

Si je n'ai pas réussi plus tôt, c'est que je m'obstinais à suivre les indications des auteurs : au lieu d'opérer à chaud, il faut opérer à froid et avec beaucoup de douceur.

Voici la marche qui m'a le mieux réussi.

1° On se procure la solution de matière colorante rouge aussi rapidement que possible et exempte de plomb; elle est aussitôt précipitée par l'alcool, mais par l'alcool assez faible pour que le coagulum soit bien divisé. Ce coagulum est lavé avec de l'alcool faible, et immédiatement employé, sans le laisser exposé trop longtemps à l'air, ou le laisser devenir dense.

2° On fait un mélange d'éther rectifié ordinaire et d'alcool à 80-85° cent. dans le rapport de 800cc d'éther pour 250cc d'al-

cool, environ. Il faut employer au moins 2000^{cc} de ce mélange pour 10 grammes de matière supposée sèche.

3° On fait une solution d'acide sulfurique étendu d'eau et ensuite de 10 volumes d'alcool à 85° cent. Il faut employer un volume de cette solution contenant environ 1^{gr},8 d'acide SO^3,HO pour 10 grammes de matière colorante supposée sèche.

Lorsqu'on s'est procuré ces trois préparations, on introduit le précipité de matière colorante rouge, finement broyé (et dont on connaît la teneur en matière sèche par une opération sur une partie), dans le volume indiqué du mélange d'alcool et d'éther; on agite vivement pendant qu'on y verse la quantité nécessaire d'alcool sulfurique. La décoloration est presque instantanée; il se forme une belle solution rouge grenat et un précipité presque blanc, avec un œil un peu jaune-verdâtre. On agite encore pendant quelque temps, de façon que la masse précipitée devienne uniformément blanche, sans points rouges disséminés.

Remarque. — On pourrait s'imaginer qu'on réussirait mieux en versant d'emblée la solution de matière colorante dans le mélange éthéré acide. Il n'en est rien; la décoloration se fait moins bien, à cause de la densité que prend le coagulum.

Quoi qu'il en soit, on filtre, on lave le précipité avec de l'alcool éthéré tant que celui-ci passe coloré.

Le meilleur moyen d'extraire l'hématosine de la solution consiste à y ajouter la quantité d'acétate de soude nécessaire pour saturer l'acide sulfurique employé dans l'opération; de distiller, pour séparer l'éther et une partie de l'alcool, puis de mettre le résidu à évaporer, doucement, à siccité. Pendant l'évaporation, l'hématosine se sépare; on la recueille sur un filtre, on l'y lave à grande eau, puis à l'alcool et à l'éther. L'hématosine sèche apparaît avec les caractères connus. Si l'on a reçu le produit sur un filtre taré, on peut le doser.

J'ai dirigé plusieurs opérations en vue du dosage de l'hématosine. Je donne ici tous ceux que j'ai faits; les voici :

I.	4^{gr} de matière produisent	$0^{gr},126$	d'hématosine, soit	3.15 p. o/o.
II.	5	0 ,181		3.17
III.	$3^{gr},7$	0 ,120		3.24
IV.	12 ,6	0 ,430		3.41
V.	7 ,7	0 ,240		3.12
VI.	4 ,128	0 ,145		3.51
VII.	3 ,904	0 ,140		3.82
VIII.	4 ,239	0 ,151		3.56
IX.	4 ,89	0 ,152		3.11
		Moyenne	....	3.34

Je me suis assuré que la solution éthérée d'hématosine de ces opérations donnait très nettement les deux bandes d'absorption de l'hématosine sulfurique.

La matière se dissout dans une solution étendue de potasse caustique en formant la liqueur rouge dichroïque connue. L'hématosine en est aisément précipitée par l'acide acétique.

$0^{gr},234$ d'hématosine séparée de la solution potassique, bien lavée à l'eau, séchée à 120°, ont donné $0^{gr},024$ de cendres rouges, soit 10.25 p. o/o. Je n'ai pas analysé cette hématosine, ni les cendres qu'elle laisse. J'y reviendrai.

Étudions maintenant la matière blanche du dédoublement.

Sur les propriétés optiques de la matière incolore du dédoublement de la matière colorante rouge du sang. — J'avais pensé que l'on pourrait aisément doser la matière décolorée de l'opération et s'assurer que le dédoublement se fait avec fixation d'eau. Mais la solution du problème n'est pas aussi facile que je me l'imaginais. En effet, si une partie de l'acide sulfurique employé est fixé sur l'hématosine, la matière décolorée en contient une notable quantité. Lorsque, après avoir lavé la matière à l'alcool éthéré d'abord, on la lave à l'eau, il est aisé de constater que la liqueur précipite abondamment par le chlorure de baryum en présence de l'acide azotique. Il faut donc opérer le lavage à l'eau jusqu'à ce que les liqueurs ne troublent plus par le sel de baryte. On ne peut donc pas peser directement.

La matière bien lavée, encore humide, se dissout dans l'acide

acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à l'aide d'une douce chaleur. La solution est toujours colorée, et pour en prendre la rotation, il faut la flamme du sodium alimentée par un courant d'air comprimé. Je vais donner les résultats que j'ai obtenus : ils suffiront pour reconnaître que la nouvelle substance n'est pas l'albumine, ni la caséine; elle est particulière et très probablement distincte de toutes les autres matières albuminoïdes.

I. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1°,9 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr},123,\ [\alpha]_j = 77°,2 \searrow.$$

Les cendres sont déduites; elles sont un peu jaunâtres; elles contiennent évidemment du fer. La coloration de la solution acétique est donc due à un peu de matière colorante restée inattaquée.

II. *a.* Combinaison acétique, dessiccation à 100° :

$$\alpha_j = 2°,78 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},185,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 75°,1 \searrow.$$

Les cendres sont insignifiantes et presque pas rouges.

b. Après destruction du composé acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,78 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},16,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 86°,9 \searrow.$$

Action de l'acide chlorhydrique sur la matière décolorée. — Celle qui a donné le pouvoir rotatoire I, environ 6 grammes, encore humide, est délayée dans 800^{cc} d'acide chlorhydrique à 2/1000. A froid, la solution n'a pas l'air de se faire complète, mais à 40° tout se dissout. La liqueur filtrée est colorée; elle ne peut pas être observée au polarimètre. On précipite par l'ammoniaque; le

précipité a l'apparence de la fibrinine, moins blanc qu'elle. Encore humide, il est dissous dans l'acide acétique. La solution un peu étendue peut être observée. Trouvé, après destruction du composé acétique, dessiccation à 130° :

$$\alpha_j = 2°,27 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},115, \text{ cendres } 0^{gr},001, \; [\alpha]_j = 98°,7 \searrow.$$

L'acide chlorhydrique ne paraît pas agir seulement comme dissolvant; en effet, les eaux mères, séparées du précipité, sont concentrées; pendant la concentration, une matière floconneuse, peu abondante il est vrai, se sépare.

Du produit que l'eau enlève à la matière décolorée. — Les eaux de lavage de plusieurs opérations sont réunies et concentrées au bain-marie. A un moment donné, le produit très réduit de l'évaporation se prend en gelée; on traite par l'alcool à 95° cent. et par l'éther; il se fait un précipité blanc, floconneux, très notable, qui a été essoré et repris par l'eau; il reste un peu de résidu insoluble; la solution, bien qu'absorbant beaucoup de lumière, a pu être observée. Trouvé, dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 1°,7 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},095, \text{ cendres } 0^{gr},013, \; [\alpha]_j = 89°,5 \searrow.$$

La solution est acide et précipite par le chlorure de baryum. Il s'agit donc d'un sulfate de matière albuminoïde.

Dans une expérience j'ai essayé de remplacer l'acide sulfurique par l'acide oxalique très pur. L'opération marche à peu près aussi bien qu'avec l'acide sulfurique. J'en ai profité pour voir si les eaux de lavage du précipité fourniraient un produit analogue au précédent. En effet, elles fournissent par la concentration un résidu qui se prend en gelée. Il est traité par l'alcool à 95° cent. et par l'éther; il se fait un précipité très blanc, qui, essoré et repris par

l'eau, s'y dissout en grande partie. La solution a pu être observée. Trouvé, dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}33 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}064,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}0005,\ [\alpha]_j = 91^\circ \searrow.$$

La solution est très acide; c'est vraiment un oxalate; elle précipite par l'eau de chaux, et le précipité est insoluble dans l'acide acétique.

Le composé sulfurique et l'oxalique dont il est ici question, si l'on en juge par le pouvoir rotatoire, sont la même substance que celle du précipité décoloré.

Tels sont les résultats les plus nets qu'il m'ait été donné de constater. Je les ai relatés tels que je les ai observés; je les reprendrai, car il y a des analyses et des vérifications à faire, mais j'ai pensé que, dans un sujet aussi neuf, il ne fallait pas craindre de les publier, tout incomplets qu'ils sont.

J'ajouterai seulement qu'il ressort de quelques dosages que la somme de la matière décolorée (abstraction faite de l'acide sulfurique) et de l'hématosine est telle, qu'il est permis d'admettre qu'ils sont formés avec fixation d'eau et que l'eau fixée approche de 3 p. 0/0.

En outre, il ressort de quelques essais que la matière colorante rouge n'est guère attaquée par le suc gastrique, mais que la matière décolorée, toute coagulée qu'elle est, s'y dissout rapidement. On verra, dans un autre chapitre, que le pouvoir rotatoire calculé des produits de sa digestion est de — 83°,2$\searrow$.

CHAPITRE DIXIÈME.

MATIÈRES COLLAGÈNES ET TISSU JAUNE ÉLASTIQUE.

Après le blanc d'œuf et la caséine, la gélatine a été la première substance dont je me suis occupé, au point de vue du pouvoir rotatoire et de sa formation par l'osséine. Je vais exposer ces recherches. Dans un travail d'ensemble sur les matières albuminoïdes, cette étude avait sa place nécessaire, surtout au point de vue auquel je me suis placé, qui les considère comme des dérivés amidés complexes. Or la gélatine fournit la leucine, le sucre de gélatine et l'urée, comme les albuminoïdes proprement dites fournissent les mêmes composés; on peut donc admettre qu'elle est constituée comme elles. Dans tous les cas, elle en provient incontestablement, car il n'existe pas dans le blanc d'œuf, pas plus que dans le jaune, de gélatine ou de corps analogue à l'osséine. Parmi les matières albuminoïdes que j'ai examinées jusqu'ici, elle se distingne par un caractère qui, à ma connaissance n'appartient à aucune d'elles; je veux dire que son pouvoir rotatoire s'abaisse, en valeur absolue, avec l'élévation de la température, comme il arrive au sucre interverti.

I. — LA GÉLATINE.

Pour déterminer son pouvoir rotatoire, je me suis servi de gélatine bien blanche, dite *colle de Paris*. Elle a été purifiée comme ceci.

La gélatine en plaques minces a été suspendue au sein d'une grande masse d'eau distillée. Après vingt-quatre heures, changé l'eau et laissé encore infuser pendant douze heures. Les plaques avec un peu d'eau ont été chauffées au bain-marie, et la solution

complètement précipitée par l'alcool; la gélatine, en longs filaments, a été séparée de l'alcool et redissoute dans la même quantité d'eau, et la nouvelle solution traitée par l'alcool de façon à obtenir deux précipités successifs. Les eaux mères alcooliques distillées ont laissé une solution aqueuse, qui ne s'est prise en gelée que lorsqu'elle a été très concentrée. J'ai déterminé le pouvoir rotatoire de ces trois parties de la même masse de matière. Voici les résultats, dessiccation à 140° :

$$1^\circ \quad \alpha_j = 5^\circ{,}64 \searrow, \; t = 26^\circ,$$
$$l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}09, \; [\alpha]_j = 156^\circ{,}7 \searrow.$$

$$2^\circ \quad \alpha_j = 11^\circ{,}3 \searrow, \; t = 29^\circ,$$
$$l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}181, \; [\alpha]_j = 156^\circ{,}1 \searrow.$$

$$3^\circ \quad \alpha_j = 10^\circ \searrow, \; t = 30^\circ,$$
$$l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}162, \; [\alpha]_j = 154^\circ{,}3 \searrow.$$

La matière peut donc être considérée comme homogène. Dans toutes les déterminations la correction des cendres a été faite, bien que la quantité en fût négligeable.

Le pouvoir rotatoire de la gélatine est donc plus grand que celui des matières étudiées dans les précédents chapitres, et l'on voit qu'il est de même sens. Je n'ai pas tardé à m'apercevoir qu'il était variable avec la température.

Pouvoir rotatoire de la gélatine et sa variation avec la température. — Pour obtenir une solution de gélatine limpide, il faut faire bouillir la solution avec un peu de charbon animal, filtrer et refiltrer (sur un filtre à eau chaude).

La déviation a été mesurée au moment où le thermomètre marquait 35°. A la fin des lectures, la température était descendue à 30°. La rotation inscrite est la moyenne de dix lectures concordantes, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 15^\circ{,}6 \searrow,\ t = 35\text{-}30^\circ,$$
$$l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}2695,\ [\alpha]_j = 144^\circ{,}7 \searrow.$$

Pour étudier l'influence de l'abaissement de la température, la solution a été étendue, dans la crainte que, si elle se prenait en gelée, l'observation ne devînt trop difficile. Trouvé :

$$t = 40^\circ,\ \alpha_j = 9^\circ{,}23 \searrow,$$
$$l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr}{,}343,\ [\alpha]_j = 134^\circ{,}5 \searrow.$$

$$t = 35^\circ,\ \alpha_j = 9^\circ{,}99 \searrow,$$
$$l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 10^{gr}{,}343,\ [\alpha]_j = 145^\circ{,}6 \searrow.$$

$$t = 30^\circ,\ \alpha_j = 11^\circ{,}07 \searrow,$$
$$l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr}{,}343,\ [\alpha]_j = 161^\circ{,}4 \searrow.$$

$$t = 23^\circ,\ \alpha_j = 12^\circ{,}48 \searrow,$$
$$l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr}{,}343,\ [\alpha]_j = 181^\circ{,}9 \searrow.$$

$$t = 12^\circ,\ \alpha_j = 15^\circ{,}52 \searrow,$$
$$l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr}{,}343,\ [\alpha]_j = 226^\circ{,}2 \searrow.$$

A 12° la solution était prise en gelée, et cela n'a pas empêché l'observation. La température marquée est celle du moment de la fin de chaque lecture.

J'ai calculé que la dilatation de la pipette graduée en volume et du tube en longueur n'avait d'influence que sur les décimales du pouvoir rotatoire.

Influence de l'acide acétique sur l'intensité et la variation du pouvoir rotatoire de la gélatine. — La série suivante fait voir que la présence de l'acide acétique ne modifie pas le pouvoir rotatoire de la gélatine.

$1^{gr},91$ de gélatine séchée à 100° jusqu'à poids constant sont dissous dans l'eau, et 3 à 4 grammes d'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau sous le volume de 40^{cc}. Trouvé :

$$t=40° \text{ à } 34°, \ \alpha_j=13°,8 \searrow,$$
$$l=2, \ v=40^{cc}, \ p=1^{gr},91, \ [\alpha]_j=144°,5 \searrow.$$

$$t=25° \text{ à } 20°, \ \alpha_j=14°,87 \searrow,$$
$$l=2, \ v=40^{cc}, \ p=1^{gr},91, \ [\alpha]_j=155°,7 \searrow.$$

$$t=18° \text{ à } 15°, \ \alpha_j=15°,63 \searrow,$$
$$l=2, \ v=40^{cc}, \ p=1^{gr},91, \ [\alpha]_j=163°,7 \searrow.$$

$$t=15° \text{ à } 13°, \ \alpha_j=18°,68 \searrow,$$
$$l=2, \ v=40^{cc}, \ p=1^{gr},91, \ [\alpha]_j=195°,6 \searrow.$$

$$t=12° \text{ à } 11°, \ \alpha_j=20°,84 \searrow,$$
$$l=2, \ v=40^{cc}, \ p=1^{gr},91, \ [\alpha]_j=218°,2 \searrow.$$

A 13° la solution commençait à gélatiniser; à 11° elle était prise. La matière est absolument transparente, quoique gelée. J'ai refait l'expérience en sens inverse; elle vérifie ces résultats.

Les nombres qui expriment les pouvoirs rotatoires seraient notablement plus élevés si la dessiccation avait été faite à 140°. En effet, 5^{cc} de la solution, mesurés à 30°, sont évaporés à siccité; le résidu a été traité par l'eau, évaporation et dessiccation à 140°. Or 5^{cc} de solution contiennent $0^{gr},2387$ d'après le dosage, et l'on trouve, après évaporation, etc., $0^{gr},234$. En prenant ce dernier nombre, on a pour le dernier pouvoir rotatoire à $t=12\text{-}11°$:

$$\alpha_j=20°,84 \searrow \ l=2, \ v=5^{cc}, \ p=0^{gr},234, \ [\alpha]_j=222°,6 \searrow.$$

Pouvoir rotatoire de la gélatine d'osséine en solution acétique. — Il y avait utilité a déterminer le pouvoir rotatoire de la gélatine

avec un produit d'origine certaine : la gélatine d'osséine, par exemple.

L'osséine d'os de mouton, préparée selon les indications de M. Fremy, est divisée en petits fragments, que l'on épuise par l'alcool et l'éther. Ils sont mis dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, à l'étuve, à 35-40° cent. La solution filtrée est observée.

a. Composé acétique, dessiccation à 100° :

$$t=22^\circ,\ \alpha_j=13^\circ{,}5 \searrow,$$
$$l=2,\ v=5^{cc},\ p=0^{gr}{,}316,\ [\alpha]_j=106^\circ{,}8 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$t=22^\circ,\ \alpha_j=13^\circ{,}5 \searrow,$$
$$l=2,\ v=5^{cc},\ p=0^{gr}{,}258,\ [\alpha]_j=130^\circ{,}8 \searrow.$$

L'osséine n'avait pas été totalement dissoute; ce qui en restait était devenu opaque et comme gonflé. Ajouté une nouvelle quantité d'acide acétique et remis à l'étuve; le lendemain tout était dissous. Filtré, et trouvé :

a. Composé acétique à 110° :

$$t=26^\circ,\ \alpha_j=8^\circ{,}03 \searrow,$$
$$l=2,\ v=5^{cc},\ p=0^{gr}{,}192,\ [\alpha]_j=104^\circ{,}5 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$t=26^\circ,\ \alpha_j=8^\circ{,}03 \searrow,$$
$$l=2,\ v=5^{cc},\ p=0^{gr}{,}153,\ [\alpha]_j=131^\circ{,}2 \searrow.$$

La masse d'osséine est donc homogène.

La colle de Paris, dans les mêmes conditions, a donné :

a. Composé acétique à 110° :

$$[\alpha]_j = 105° \searrow.$$

b. Après destruction du composé acétique, à 140° :

$$[\alpha]_j = 132°,3 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire en solution acétique est donc plus petit, à température égale, que dans l'eau.

Pour m'assurer et prouver que l'acide acétique dissout l'osséine à l'état de gélatine, une partie de la solution a été exactement saturée par l'ammoniaque. Il ne s'est pas produit de précipité; mais la gélatine a pu être précipitée par l'alcool. Le précipité, filandreux, bien lavé à l'alcool, se dissout dans l'eau tiède, et se prend en gelée par le refroidissement. La solution aqueuse a donné, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 5° \searrow, \ t = 28°, \ l = 2, \ v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},146, \ [\alpha]_j = 171°,2 \searrow.$$

Sur la quantité d'acide acétique fixée par la gélatine. — La solution acétique de la gélatine d'osséine ci-dessus a été évaporée, séchée d'abord à l'étuve, puis sur la chaux dans le vide. Le produit, distillé comme à l'ordinaire, en renouvelant l'eau, etc., a donné :

Composé acétique........................	1^{gr},84
Acide acétique dégagé......................	0 ,5136
Acide acétique ($C^4H^3O^3$,HO) p. 0/0............	27.9

La gélatine fixe donc l'acide acétique comme les matières albuminoïdes proprement dites.

M. Fremy a prouvé qu'un peu d'acide chlorhydrique favorise la transformation de l'osséine en gélatine. On vient de voir que l'acide acétique remplit le même office, à une température de 35° à 40° cent.

J'avais essayé l'action de l'acide acétique en vue d'obtenir une

solution acétique de l'osséine même. On vient de voir que c'est de la gélatine qui entre en solution. Il importait, pour la théorie, de déterminer le pouvoir rotatoire de l'osséine elle-même, en vue de reconnaître si la gélatine est simplement l'osséine devenue soluble, comme la fécule soluble, le ligneux soluble, sont, respectivement, l'un la même matière que la fécule insoluble, l'autre que le ligneux insoluble; ou bien si elle est avec l'osséine dans les mêmes relations que les dextrines de fécule ou de ligneux avec la fécule et la cellulose. Eh bien, il y a vraiment entre l'osséine et la gélatine la même relation qu'entre la fécule et le ligneux et leurs dextrines.

II. — L'OSSÉINE SOLUBLE.

L'osséine était d'os de mouton; elle ne laissait presque pas de cendres à l'incinération. On sait, par les expériences de M. Chevreul sur les tendons, et par celles de M. Fremy sur l'osséine, que leur transformation en gélatine se fait sans addition; le poids de la gélatine obtenue est le même que celui de l'osséine employée; ce que M. Fremy a encore démontré par l'analyse élémentaire : la gélatine a la même composition que l'osséine. La transformation de l'osséine en gélatine ne prouvait pas cependant que ces deux corps fussent substantiellement différents. C'est un des cas où la méthode de ce mémoire pouvait être d'une application décisive, puisque l'analyse élémentaire ne tranchait pas la difficulté.

Et c'est ici que je dois surtout insister sur les principes que j'ai développés dans l'introduction, savoir : que deux corps peuvent avoir la même composition, présenter un certain nombre de réactions communes, et n'être pas, substantiellement, le même corps; mais il peut arriver aussi qu'ils soient le même corps modifié allotropiquement. La fécule, par exemple, a un certain pouvoir rotatoire; elle engendre un produit soluble de même pouvoir rotatoire, colorable, comme elle, en bleu par l'iode, qui est la fécule soluble. Le coton sous la forme de cellulose pure est inactif, co-

lorable en bleu par l'iode dans certaines circonstances; il engendre un produit soluble, inactif comme lui, colorable en bleu, par l'iode, dans les mêmes circonstances. Le ligneux soluble, la fécule soluble, sont les états allotropiques du ligneux et de la fécule. La fécule possède un certain pouvoir rotatoire; les dextrines, avec un ensemble d'autres propriétés, ont un pouvoir rotatoire moindre; le ligneux est inactif, il engendre les dextrines de ligneux, qui dévient à droite; ces dextrines sont des isomères et non des allotropes de la fécule ou du ligneux, elles sont substantiellement différentes des générateurs. Pour prouver que la gélatine est substantiellement autre que l'osséine, n'en est pas un allotrope, il fallait prouver que l'osséine a un autre pouvoir rotatoire, ou qu'elle est inactive. En réalité, l'osséine est active et d'un pouvoir rotatoire très grand.

Pour obtenir l'osséine soluble, il faut éviter l'action de la chaleur. L'osséine est insoluble, absolument, dans l'acide chlorhydrique; cela découlait des observations de M. Fremy. C'est pourtant sous l'influence de l'acide chlorhydrique que se forme l'osséine soluble; voici dans quelles circonstances :

De l'osséine pure et divisée en lanières, encore humide, venant d'être préparée, est abandonnée dans l'acide chlorhydrique à deux ou trois centièmes, à la température ordinaire, en un lieu frais; à un moment donné, quelquefois après plusieurs mois, l'osséine a disparu. Dans l'éprouvette où se trouvaient les lanières, il y avait deux couches : la supérieure, de consistance sirupeuse, est presque transparente; l'inférieure a l'aspect d'un magma épais et trouble.

Examinons ces deux matières.

A. La couche supérieure est décantée, délayée dans un peu d'eau et filtrée. La solution est d'une limpidité parfaite et à réaction très acide. Trouvé, dessiccation à 120-130° cent. :

$$\alpha_j = 7°,19 \searrow, \ t = 15°, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},044, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 408°,5 \searrow.$$

La solution sirupeuse se dissout dans l'alcool; mais si l'on ajoute de l'éther à la solution alcoolique, il s'en sépare des masses gélatineuses transparentes, que l'on peut recueillir sur un filtre, où on les lave à l'alcool éthéré. La matière, essorée, se dissout mal dans l'eau pure, quoique l'eau devienne acide. Ajouté un peu d'acide chlorhydrique au centième. Aussitôt la solution est parfaite; quoique sirupeuse, elle peut être filtrée. Trouvé, dessiccation à 120-130° cent. :

$$\alpha_j = 4°,94 \searrow, \ t = 14°\text{-}15°,$$
$$l = 2, \ v = 20^{cc}, \ p = 0^{gr},12, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 411°,6 \searrow.$$

Ce sont là les pouvoirs rotatoires de composés chlorhydriques.

J'ai essayé d'isoler la matière active. La solution chlorhydrique a été traitée par l'ammoniaque de façon à rendre la liqueur à peine alcaline. Il se produisit un précipité demi-transparent, volumineux, qui se réunit sur le filtre avec l'apparence d'une gelée; le précipité se sépare mieux si l'on ajoute de l'alcool après l'ammoniaque. Le produit ainsi obtenu, bien lavé à l'alcool à 80° cent. et essoré, a été repris par l'eau. Tout ne se dissout pas; on s'arrange pour avoir une solution aussi concentrée que possible. On a donc un produit soluble et un autre qui est insoluble.

a. Solution aqueuse. Dessiccation à 130° :

$$\alpha_j = 1°,7 \searrow, \ t = 15°, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},022, \text{ cendres traces}, \ [\alpha]_j = 386°,3 \searrow.$$

b. La partie insoluble se dissout aussitôt par l'addition d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique au centième. Trouvé, dessiccation à 120-130° cent. :

$$\alpha_j = 4°,83 \searrow, \ t = 15°, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},063, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 383°,3 \searrow.$$

Il s'agit évidemment du même produit : *a* répond à une solu-

tion d'osséine soluble dans l'eau, *b* à une solution chlorhydrique du même produit.

B. Le magma du fond a été délayé dans l'eau et traité par l'ammoniaque de façon à rendre le mélange à peine alcalin. Le précipité est réuni sur un filtre : il est plus opaque, moins transparent que le produit de la couche supérieure. Il est insoluble dans l'eau, sauf très peu de chose; et si l'on traite par l'acide chlorhydrique très étendu (1/200), la matière se gonfle seulement, presque rien ne se dissout : c'est de l'osséine incomplètement transformée.

Je dis que les produits à pouvoir rotatoire élevé sont de l'osséine modifiée. L'analyse ne prouverait rien à cet égard. Il a suffi de démontrer qu'ils se changent en gélatine, pour en acquérir la certitude.

1° La matière sirupeuse de la couche supérieure est chauffée, avec un peu d'eau, à l'ébullition, pendant quelques secondes. Alors la solution saturée par l'ammoniaque ne précipite plus; on ajoute de l'alcool, et le précipité apparaît avec l'aspect de la gélatine, dans les mêmes conditions. Le produit, dissous dans l'eau tiède, a donné :

$$\alpha_j = 1°,8 \searrow, \; t = 17°\text{-}16°, \; l = 2,$$
$$v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr},051, \text{ cendres traces}, \; [\alpha]_j = 176°,4 \searrow.$$

2° La matière insoluble du magma inférieur est chauffée à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu; elle se fluidifie, et la liqueur ne précipite plus par l'ammoniaque, mais l'alcool en précipite la matière avec l'apparence de la gélatine, c'est-à-dire en flocons filandreux blanc mat. Ces flocons, lavés à l'alcool à 80° cent. et à l'eau froide, sont dissous dans l'eau tiède. Trouvé :

$$\alpha_j = 5°,05 \searrow, \; t = 18°, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},144, \text{ cendres } 0^{gr},004, \; [\alpha]_j = 175°,3 \searrow.$$

Et les solutions ainsi obtenues, convenablement concentrées, se

prennent en gelée tremblotante, comme le fait la gélatine; elles en possèdent d'ailleurs toutes les autres propriétés.

J'ai cherché un moyen de préparer plus aisément l'osséine soluble. Pour obtenir un produit d'un pouvoir rotatoire aussi élevé que —411°, il faut de toute nécessité opérer à basse température; mais pour en obtenir dont le pouvoir rotatoire soit notablement différent de celui de la gélatine, c'est assez facile. Voici comment :

L'osséine est mise dans l'acide chlorhydrique au 1/100, dans une étuve à 40° cent. La solution se fait peu à peu. Celle-ci, bien limpide après la filtration, ne précipite pas par l'alcool; le mélange alcoolique, traité par l'ammoniaque étendu, détermine la formation du précipité gélatineux transparent que nous connaissons. La matière, recueillie sur un filtre, lavée à l'alcool à 80° cent., essorée, se dissout à peine dans l'eau froide, mais aisément dans l'eau tiède; les solutions se prennent en gelée par le refroidissement. Plusieurs préparations ont donné :

$$1° \ \alpha_j = 7°,44 \nwarrow, \ t = 15°, \ l = 2,$$
$$v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},055, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 338° \nwarrow.$$
$$\text{Pour } t = 30°, \ \alpha_j = 3°,9 \nwarrow \text{ et } [\alpha]_j = 177°,3 \nwarrow.$$

$$2° \ \alpha_j = 4°,44 \nwarrow, \ t = 15°\text{-}14°, \ l = 2,$$
$$v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},066, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 336°,3 \nwarrow.$$
$$\text{Pour } t = 30°, \ \alpha_j = 2°,22 \nwarrow \text{ et } [\alpha]_j = 168°,1 \nwarrow.$$

$$3° \ \alpha_j = 5°,83 \nwarrow, \ t = 11°,$$
$$l = 2, \ v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},081, \ [\alpha]_j = 359°,8 \nwarrow.$$

$$4° \ \alpha_j = 7°,16 \nwarrow, \ t = 15°,$$
$$l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},054, \ [\alpha]_j = 331°,4 \nwarrow.$$

Toutes ces solutions finissent par se prendre en gelée à la température de 15°, plus ou moins vite, selon la concentration.

Ces derniers produits sont probablement des mélanges qui contiennent déjà un peu de gélatine. Mais ces expériences sont bien faites pour forcer d'admettre qu'il y a, avant la formation de la gélatine, des produits solubles, dont celui qui a le pouvoir rotatoire le plus élevé se rapproche le plus possible de cet état de l'osséine où elle est encore insoluble, mais se dissout dans l'acide chlorhydrique étendu.

Tous ces produits se convertissent lentement en gélatine si on les chauffe seuls, avec de l'eau, à l'ébullition, mais instantanément avec l'acide chlorhydrique.

L'osséine passe donc à l'état de gélatine en se modifiant, d'abord de façon à devenir soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, puis dans l'eau, absolument comme il arrive à la fécule quand celle-ci forme des produits de solubilité différente, avant de devenir définitivement soluble pour se transformer en dextrine, ou comme le ligneux, qui ne produit la dextrine de cellulose qu'après avoir subi la modification que j'ai nommée ligneux soluble. C'est ainsi que se vérifie le rapprochement qu'a fait M. Dumas de l'osséine avec le ligneux.

Mais lorsque la dextrine est formée, elle produit à son tour des modifications de plus en plus solubles, pendant que son pouvoir rotatoire diminue. J'ai voulu savoir ce qu'il en serait de la gélatine.

Action de la chaleur sur les solutions de gélatine dans l'eau pure, ou en présence de l'acide acétique.

1° Une solution de gélatine, dont le pouvoir rotatoire était $-156^\circ,1$, $t = 29^\circ$, tellement concentrée qu'elle se prenait en gelée résistante à 26° cent., a été chauffée en tube scellé pendant trois heures à 110-130°, et pendant une demi-heure à 130°. La solution refroidie reste liquide à 26° cent., et il faut la refroidir à $+8^\circ$ cent. pour qu'elle se prenne en gelée tremblotante. Trouvé :

$$\alpha_j = 15^\circ,63 \swarrow, \ t = 26^\circ,$$
$$l = 2, \ v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},242, \ [\alpha]_j = 161^\circ,5 \swarrow;$$

$$\alpha_j = 17°,6 \searrow, \; t = 19°,$$

$$l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr},242, \; [\alpha]_j = 181°,8 \searrow.$$

La gélatine est devenue plus soluble; elle a conservé un pouvoir rotatoire variable.

2° On met en expérience, en tubes scellés, en même temps, les solutions préparées comme ceci :

A. Solution de gélatine se prenant facilement en gelée. Elle donnait :

$$\alpha_j = 16°,96 \searrow, \; t = 31°.$$

B. Solution acétique de gélatine dans l'acide à 3 ou 4 équivalents d'eau :

$$\text{Pour } t = 18°, \; \alpha_j = 8°,98 \searrow.$$

Expulsé l'air du tube par un courant d'acide carbonique au moment de fermer.

C. Solution de gélatine se prenant aisément en gelée. Elle donnait :

$$\alpha_j = 13°,03 \searrow, \text{ pour } t = 21°\text{-}20°.$$

Au moment de fermer le tube, expulsé l'air par un courant d'acide carbonique.

Les trois tubes sont chauffés en même temps pendant trois heures à 110-115° et pendant trois autres heures à 120-130°. Le tube C a été chauffé une heure de plus à 130°.

Laissé refroidir.

A. Il y a des flocons dans le liquide, qui ne gélatinise plus à 14°. A l'ouverture du tube, pas de dégagement de gaz, ni absorption, pas d'odeur. Filtré et trouvé :

Avant........... $\alpha_j = 16°,96 \searrow$, $t = 31°$.
Après........... $\alpha_j = 16°,85 \searrow$, $t = 40°\text{-}35°$.

Il n'y a pas eu de changement; la rotation varie avec la température, car :

$$\alpha_j = 22°,8 \searrow,\ t = 13°,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},305,\ [\alpha]_j = 186°,9 \searrow.$$

B. Il y a un dépôt assez notable au fond du tube. Il n'y a pas de dégagement de gaz. Filtré :

Avant................. $\alpha_j = 8°,98$, $t = 18°$.
Après................. $\alpha_j = 7°,86$, $t = 16°$.

C. Il y avait quelques flocons dans le liquide; à l'ouverture du tube, ni dégagement, ni absorption.

Avant........... $\alpha_j = 13°,03 \searrow$, $t = 21\text{-}20°$.
Après........... $\alpha_j = 13°,03 \searrow$, $t = 18°$.

La solution ne se prend plus en gelée à la même température, et moins complètement à une température plus basse. Si l'on tient compte de la perte de substance, la rotation a augmenté.

Influence comparée de l'acide acétique et du carbonate de soude sur le pouvoir rotatoire de la gélatine.

a. $1^{gr},6$ de gélatine et $1^{gr},6$ de carbonate de soude sont dissous ensemble sous le volume de $44^{cc},5$. Trouvé :

$$\alpha_j = 13°,03 \searrow,\ t = 15°,$$
$$l = 2,\ v = 44^{cc},5,\ p = 1^{gr},6,\ [\alpha]_j = 181°,2 \searrow.$$

b. $1^{gr},6$ de la même masse de gélatine sont dissous dans volumes égaux d'eau et d'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, sous le volume de $44^{cc},5$. Trouvé :

$$\alpha_j = 9°,34 \searrow,\ t = 15°,$$
$$l = 2,\ v = 44^{cc},5,\ p = 1^{gr},6,\ [\alpha]_j = 129°,9 \searrow.$$

Le carbonate de soude exalte, l'acide acétique abaisse le pouvoir rotatoire.

Nous avons vu que cela est assez général pour les matières albuminoïdes.

Il m'a paru intéressant d'examiner quelle espèce d'influence le carbonate de soude exercerait sur le pouvoir rotatoire de la gélatine après l'action de la chaleur.

Pour cela, j'ai répété en même temps, comme témoins, les expériences déjà faites.

Action de la chaleur sur une solution de gélatine et de carbonate de soude; comme témoins, solution acétique et solution aqueuse de gélatine.

A. Solution sodique ci-dessus :

$$\alpha_j = 13°,03 \searrow, \ t = 15°.$$

B. Solution acétique ci-dessus :

$$\alpha_j = 9°,34 \searrow, \ t = 15°.$$

C. Solution aqueuse se prenant en gelée à 14° très rapidement :

$$\alpha_j = 16°,4 \searrow, \ t = 15°.$$

Laissé l'air dans le tube.

D. Solution plus concentrée de gélatine. Gélatinise rapidement à 14°. Expulsé l'air par CO^2, en fermant le tube :

$$\alpha_j = 17°,97 \searrow, \ t = 15°.$$

E. Même solution que D; laissé l'air dans le tube :

$$\alpha_j = 17°,97 \searrow, \ t = 15°.$$

Les tubes, étant scellés, sont chauffés à 120°.

A. Chauffé pendant quatre heures. A l'ouverture du tube, odeur d'ammoniaque :

Avant................ 13°,03 ↖ } $t = 15°$.
Après................ 6°,19 ↖

B. Chauffé pendant quatre heures à 120° :

Avant................ 9°,34 ↖ } $t = 15°$.
Après................ 8°,03 ↖

C. Chauffé pendant quatre heures :

Avant................ 16°,4 ↖ } $t = 15°$.
Après................ 18°,0 ↖

D. Chauffé pendant six heures à 120-125° cent. :

Avant................ 17°,97 ↖ } $t = 15°$.
Après................ 19°,06 ↖

E. Chauffé pendant six heures à 120-125° :

Avant................ 17°,97 ↖ } $t = 15°$.
Après................ 19°, 0 ↖

Le carbonate de soude exerce une action évidemment décomposante. L'acide acétique détermine un abaissement de la rotation.

Ce serait donc un fait à noter que l'élévation de la rotation quand la gélatine est chauffée avec l'eau, dans l'air ou dans l'acide carbonique. Aucune des solutions ne gélatinise plus, même en abaissant la température bien au-dessous de 14° cent.

Quant à l'action de l'acide acétique et à l'action du carbonate de soude, elles reconnaissent une autre cause que la modification moléculaire de la matière.

III. — LE TENDON.

L'identité de la matière du tendon avec l'osséine n'a encore été établie que sur l'aptitude à former de la gélatine. Les études sur l'osséine m'ont porté à l'étudier au même point de vue. J'ai opéré sur celui de bœuf, après avoir enlevé la couche superficielle, pour n'employer que les fibres nacrées. Celles-ci, après une macération prolongée dans l'eau distillée renouvelée, ont été mises, avec de l'acide chlorhydrique aux deux centièmes. La matière tendineuse se gonfle et, après quarante-huit heures à 25° cent. environ, les 9/10 étaient dissous, formant une solution d'une limpidité parfaite, absolument incolore et se prenant en gelée. Ajouté un peu d'eau et filtré, ce qui est facile à 30° cent. Trouvé, pour la solution et combinaison chlorhydriques, dessiccation à 110-120° :

$$\alpha_j = 3°,44 \nwarrow, \ t = 32°, \ l = 2,$$
$$v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},116, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 148°,3 \nwarrow.$$
$$\alpha_j = 5°,3 \nwarrow, \ t = 9°, \ l = 2,$$
$$v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},116, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 228°,4 \nwarrow.$$

La solution chlorhydrique a été chauffée à 60° : quoique étant plus concentrée, elle ne gélatinise plus. Trouvé :

$$\alpha_j = 7°,0 \nwarrow, \ t = 33°, \ l = 2,$$
$$v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},248, \text{ cendres } 0^{gr},007, \ [\alpha]_j = 141°,1 \nwarrow.$$
$$\alpha_j = 10°,3 \nwarrow, \ t = 20°, \ l = 2,$$
$$v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},248, \text{ cendres } 0^{gr},007, \ [\alpha]_j = 207°,7 \nwarrow.$$

La solution chlorhydrique plus longtemps chauffée a été observée de nouveau :

$$\alpha_j = 18°,87 \nwarrow, \ t = 8°, \ l = 2,$$
$$v = 5^{cc}, \ p = 0^{gr},271, \text{ cendres } 0^{gr},008, \ [\alpha]_j = 174°,1 \nwarrow.$$

Les mêmes phénomènes que pour l'osséine se produisent : le pouvoir rotatoire tend de plus en plus vers celui de la gélatine. Mais jusqu'ici je n'ai pas pu obtenir une matière possédant un pouvoir rotatoire aussi élevé que celui de l'osséine. Il se pourrait bien que la substance du tendon fût différente de celle de l'osséine, tout en engendrant, comme elle, de la gélatine. La question est toujours à l'étude.

Combinaison chlorhydrique. — Le tendon et l'osséine solubles se combinent à l'acide chlorhydrique. J'ai analysé de ces composés contenant plus de 7 p. 0/0 d'acide chlorhydrique.

IV. — LE TISSU CONJONCTIF.

On admet que le tissu conjonctif, en général la substance intercellulaire, est identique avec l'osséine, et on l'appelle, pour cela, substance collagène. On peut considérer le résidu insoluble du traitement de la viande, épuisée par l'eau et par l'acide chlorhydrique au millième, comme étant formé de cette matière. Après avoir enlevé, par l'acide à un ou deux millièmes, tout ce que ces résidus pouvaient céder de matières solubles, les avoir encore lavés à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther pour les dégraisser complètement, on les a fait sécher dans le vide.

$3^{gr},5$ du produit sec ont été mis avec 60^{cc} d'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La matière se gonfle énormément. Laissé séjourner à l'étuve et chauffé plusieurs fois à 60°. Tout ne s'est pas dissous. La partie insoluble est formée de fibres superbes de tissu lamineux. La solution acétique filtrée a donné :

a. Composé acétique à 110-120° :

$$\alpha_j = 4°,17 \searrow, \ t = 17°, \ l = 2,$$

$$v = 10^{cc}, \ p = 0^{gr},215, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 97° \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 120° :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}17 \searrow, \; t = 17^\circ, \; l = 2,$$

$$v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}174, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \; [\alpha]_j = 119^\circ{,}8 \searrow.$$

Ces pouvoirs rotatoires diffèrent notablement de ceux que fournit l'osséine dans les mêmes conditions; et, tandis que la dissolution acétique d'osséine ne précipite pas par l'ammoniaque, celle du tissu conjonctif de la viande donne lieu à un précipité notable. Cette question est aussi à l'étude.

V. — CARTILAGÉINE. — CHONDRINE.

J'ai employé pour mes recherches le cartilage des fausses côtes de veau, bien décortiqué et épuisé par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Ce que je vais en dire n'est que l'ébauche d'un travail plus avancé, qui fera l'objet d'une publication particulière. On ne connaît de l'histoire de la cartilagéine que sa propriété de fournir la chondrine, qui en est comme la gélatine.

J'ai essayé de l'étudier comme j'avais fait pour l'osséine; or on verra que, si l'osséine constitue une substance homogène, il n'en est pas ainsi de la cartilagéine.

I. Le cartilage, réduit en petits fragments, a été mis, avec de l'acide chlorhydrique au centième, dans une étuve, à 50°-60°. Il s'est fait une solution et un résidu visqueux et trouble qui ne se dissout pas.

A. La solution, filtrée, ne précipite pas par l'alcool; mais, si l'on ajoute au mélange alcoolique de l'ammoniaque étendue, il se fait un précipité blanc. Recueilli, lavé à l'alcool à 80° cent., essoré, il est trouvé soluble dans l'eau. La solution est incolore, parfaite-

ment transparente et sirupeuse; il faut l'étendre pour l'observer. Trouvé :

$$\alpha_j = 17^\circ,1 \searrow,\ t = 13^\circ,\ l = 2,$$
$$v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},15,\ \text{cendres}\ 0^{gr},004,\ [\alpha]_j = 285^\circ \searrow.$$

La rotation varie avec la température. La solution aqueuse donne par l'alcool un précipité blanc, qui, recueilli, lavé à l'alcool, essoré, est encore trouvé soluble dans l'eau, sauf un peu de matière très divisée qui ne s'enlève que par des filtrations répétées. La solution a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ,88 \searrow,\ t = 15^\circ,\ l = 2,$$
$$v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},032,\ [\alpha]_j = 303^\circ,1 \searrow.$$

Le précipité ne représentait pas toute la matière de la solution. Le premier pouvoir rotatoire est donc celui d'un mélange.

La solution, avant la précipitation par l'alcool, précipite par l'acide acétique; elle précipite aussi par le nitrate d'argent, et le précipité est soluble dans l'acide nitrique.

B. Le résidu visqueux non dissous est soluble dans l'alcool; si l'on ajoute de l'acétate de soude au mélange, il s'y produit un précipité. Ce précipité, lavé à l'alcool, essoré, se dissout en grande partie dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 8^\circ,6 \searrow,\ t = 14^\circ,\ l = 2,$$
$$v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},125,\ \text{cendres}\ 0^{gr},02,\ [\alpha]_j = 172^\circ \searrow.$$

Ce pouvoir rotatoire répond à un chlorhydrate, car la solution précipite par le nitrate d'argent, et le précipité est insoluble dans l'acide nitrique; cependant la solution précipite par l'acide acétique. La rotation varie avec la température.

II. Une partie du cartilage de la même masse a été mis à bouil-

lir avec de l'eau, comme pour préparer la chondrine. Il se fait une solution qui se trouble par le refroidissement. La liqueur, étant éclaircie et convenablement concentrée, a donné :

$$\alpha_j = 15°,82 \searrow, \ t = 14°, \ l = 2,$$
$$v = 5^{cc} \ p = 0^{gr},224, \text{ cendres } 0^{gr},012, \ [\alpha]_j = 176°,6 \searrow.$$

Pour $t = 30°$ la rotation devient $\alpha_j = 10°,55 \searrow$ et $[\alpha]_j = 117°,7 \searrow$.

La rotation varie avec la température. Si la matière est la chondrine, on voit que son pouvoir rotatoire est assez rapproché de celui de la gélatine. La solution, avec cette concentration, ne précipite pas par l'acide acétique, comme on dit que fait la chondrine.

Le produit déposé par le refroidissement, contenant sans doute des parties inattaquées, semble se dissoudre en partie par l'ébullition avec de la nouvelle eau; repris ainsi à trois reprises par l'eau bouillante, il reste à la fin une masse visqueuse. Les solutions chaudes, filtrées, sont concentrées; elles laissent déposer un produit insoluble tout blanc et mou. La partie restée limpide a donné pour $t = 16°$:

$$\alpha_j = 6°,1 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},09, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 169°,4 \searrow.$$

Cette matière est la même que celle du premier traitement, dont le pouvoir rotatoire était — $176°,6 \searrow$.

En somme, le traitement par l'eau seule conduit au même résultat que le traitement à l'acide pour les produits à pouvoir rotatoire inférieur.

Ces faits suffisent pour faire voir que la cartilagéine, de même que l'osséine, avant de se convertir en chondrine, produit comparable à la gélatine, subit des modifications qui fournissent des corps à pouvoir rotatoire plus élevé. Ils suffisent aussi à faire comprendre que le cartilage n'est pas, comme l'osséine, un corps homogène et que son histoire est à refaire. Ce que l'on a décrit sous

le nom de *chondrine* est incontestablement un mélange de plusieurs corps; et, comme on le verra par la suite, les produits obtenus par l'influence du suc gastrique obligent également à conclure que le cartilage n'est pas constitué par une matière unique.

VI. — CARTILAGE DE RAIE.

Le cartilage de raie est d'espèce particulière. Jusqu'ici sa spécificité ne découle que des produits de sa digestion par le suc gastrique. Tandis que l'osséine, le cartilage de veau, donnent des produits digérés à pouvoir rotatoire très élevé, le cartilage de raie en donne d'un pouvoir rotatoire deux et trois fois plus petit.

VII. — APPENDICE. — LE LIGAMENT JAUNE DU BOEUF.

Ce ligament, complètement lavé par une immersion prolongée dans l'eau distillée renouvelée, est constitué par plusieurs substances.

Ainsi préparé, il a été mis à macérer dans l'acide chlorhydrique à deux millièmes. La solution chlorhydrique saturée par le carbonate d'ammoniaque a donné un précipité volumineux *a;* les eaux mères concentrées au bain-marie ont produit par l'alcool un précipité *b*. La plus grande partie du ligament est restée insoluble, même après un grand nombre de traitements à l'acide très étendu, à la température de 40° cent.

a. Le précipité par le carbonate d'ammoniaque, bien lavé à l'eau, encore humide, a été dissous dans l'acide acétique. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1°,1 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},061, \text{ cendres nulles, } [\alpha]_j = 90°,9 \searrow.$$

b. Le précipité par l'alcool, bien essoré, se dissout en partie dans l'eau.

α. La partie dissoute a donné :

$$\alpha_j = 2°,3 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},095, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \; [\alpha]_j = 121° \searrow.$$

La solution ne coagule pas par la chaleur, ne précipite pas par le nitrate d'argent, ni par l'acide nitrique, du moins avec cette concentration.

β. La partie insoluble, bien lavée, a été dissoute dans l'acide acétique. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1°,67 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},115, \text{ cendres } 0^{gr},0015, \; [\alpha]_j = 72°,6 \searrow.$$

La quantité de ces matières n'est pas considérable : sur 300^{gr} de ligament jaune humide, j'ai isolé à peine $0^{gr},1$ du produit, dont le pouvoir rotatoire est — 121°.

La recherche du mode d'action du suc gastrique sur la partie insoluble du ligament jaune complétera cette partie de mon travail.

L'étude que je viens de faire des matières collagènes n'est qu'une ébauche. Je la compléterai en suivant la méthode qui a été appliquée aux matières albuminoïdes.

CHAPITRE ONZIÈME.

PROTÉINES.

J'ai renvoyé à ce chapitre les questions concernant les transformations que les alcalis peuvent faire subir aux matières albuminoïdes. Ce sera aussi le lieu où seront examinées toutes les questions relatives aux identifications que l'on a faites de matières albuminoïdes très distinctes, soit entre elles, soit avec les produits de leurs transformations par les acides et par les alcalis.

La protéine, selon M. Mulder, n'est pas un produit naturel. C'est le composé unique dans lequel se convertissent toutes les matières albuminoïdes, quand elles sont traitées par la potasse de concentration moyenne à la température d'environ 50° cent. Dans ce traitement la potasse enlève du soufre, et quand on traite la solution par l'acide acétique, la protéine se précipite, et il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

A l'égard de la protéine, Ch. Gerhardt se prononce comme ceci : « M. Mulder considère comme une espèce de radical des substances albuminoïdes un produit auquel il donne le nom de protéine..... Les précipités qui ont été analysés comme de la protéine par M. Mulder et par d'autres chimistes *ne peuvent avoir été que de la matière albuminoïde plus ou moins impure*[1]. » Ce jugement, traduit en langage intelligible, signifie que, quand on a analysé la protéine qui provenait du blanc d'œuf, de la musculine, de la fibrine, de la caséine ou de la corne, etc., on n'a analysé que du blanc d'œuf, de la musculine..... de la corne, plus ou moins impurs! Bref, l'action de l'alcali n'opérerait aucune transformation notable ayant de l'influence sur la composition. Telle est l'opinion de Ch. Gerhardt. M. Würtz, de son côté s'exprime

[1] *Traité de chimique organique*, t. IV, p. 515-516.

comme ceci : « On n'admet plus, aujourd'hui, que la matière albuminoïde combinée avec la potasse (l'albuminate de potasse de Lieberkühn, obtenu en traitant un blanc d'œuf passé par un linge par quelques gouttes de solution très concentrée de potasse) est de l'albumine non modifiée; cette matière se *rapproche beaucoup de la caséine* et *est identique,* selon toute apparence, avec la protéine de M. Mulder; nous la décrirons plus loin sous le nom d'*albuminose* [1]. » Et au titre ALBUMINOSE on lit : « C'est la substance qui résulte de l'action des alcalis concentrés *sur toutes les substances albuminoïdes,* et que M. Mulder avait nommée protéine [2]. » Plus loin l'auteur dit encore : « D'après des recherches récentes de M. Soyka, l'acidalbumine serait identique avec le corps qui résulte de l'action des alcalis sur l'albumine et que nous avons désigné sous le nom d'*albuminose* [3]. » J'ai déjà cité des passages du même ouvrage, desquels il résulte que : protéine, acidalbumine, albuminose, syntonine, caséine, désignent la même substance. Or on vient de voir que, par l'action des alcalis concentrés, *toutes les substances albuminoïdes engendrent l'albuminose.* Donc toutes les matières albuminoïdes engendrent, par l'action des alcalis, la caséine, la syntonine, l'albumine, etc. C'est une nouvelle manière d'affirmer l'unité substantielle des matières albuminoïdes [4]. C'était

[1] *Traité de chimie biologique,* p. 85.

[2] *Ibid.,* p. 114.

[3] *Ibid.,* p. 119.

[4] Il est impossible de ne pas appuyer sur cette remarque quand on lit en note, à propos de l'*albuminose,* ce que je transcris ici : « M. Bouchardat avait nommé *albuminose* le produit de la dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique très étendu. Ce corps est généralement désigné aujourd'hui sous le nom de *syntonine;* la dénomination *albuminose,* d'ailleurs bonne, étant donc disponible en quelque sorte, *nous proposons de l'appliquer au produit de l'action des alcalis sur les matières albuminoïdes,* produit que nous avons longtemps désigné dans nos leçons sous le nom d'*albuminéine,* et que les chimistes allemands nomment improprement *protéine* ou *albuminate.* » (Würtz, *Traité de chimie biologique,* en note, p. 114.) Cette citation était nécessaire pour l'intelligence de la manière de voir de M. Würtz. Je me permets encore une observation : le mot *albuminose* n'était pas du tout disponible, puisqu'il a été appliqué, avant le mot *peptone,* pour désigner les modifications de l'albumine par le suc gastrique (Mialhe).

naturel, du moment que l'albuminose n'est autre que la protéine, et que toutes les matières albuminoïdes donnent cette substance, qui est supposée leur radical.

Ces assertions, un peu contradictoires, ne reposent pas sur des faits bien observés. Ce que je viens d'écrire n'était pas pour critiquer, mais pour trouver une excuse à la longueur de ce chapitre et à la multiplicité des détails dans lesquels je me suis vu forcé d'entrer. Je dois répéter ici que toutes les expériences étaient faites avant la publication du *Traité de chimie biologique,* pour répondre aux partisans de la théorie de l'unité substantielle.

Existe-t-il vraiment une substance qui mérite le nom de *protéine?* C'est la question que l'on aurait dû se poser tout d'abord. Quand un homme comme M. Mulder, un esprit de cette valeur, s'arrête si longtemps sur une idée et sur un fait qu'il croit vrais, il devait avoir de bons motifs; et quand ce fait et cette idée ont paru fondés à des chimistes tels que Berzélius et MM. Dumas et Cahours, il faut les considérer avec autant d'attention que de respect. Je répète ce que j'ai déjà dit : il n'y a pas un corps unique, défini, sulfuré ou non, qui mérite le nom de *protéine,* et je suis assuré que la théorie générale que le savant hollandais a édifiée sur cette notion n'est pas fondée. Mais s'il n'y a pas une *protéine,* il y a, du moins pour un certain nombre de matières albuminoïdes, des corps différents qui possèdent la même composition, mais qui n'ont pas le même pouvoir rotatoire. Si M. Mulder, avec les idées nettes qu'il avait, avait pu déterminer les pouvoirs rotatoires des corps qu'il désignait sous le nom de protéine, je ne mets pas en doute qu'il n'eût lui-même modifié sa théorie. Bref, s'il n'y a pas *la protéine,* il y a *les protéines,* non pas en tant que radicaux, mais en tant que produits particuliers de la réaction des alcalis sur certaines matières albuminoïdes. En ce sens, il y a des matières protéiques.

Après ces préliminaires, rapides autant qu'indispensables, je vais étudier les produits divers qui résultent de l'action des alcalis caustiques sur les principales matières albuminoïdes : le blanc

d'œuf, les albumines qu'on en extrait, la séralbumine, la lécihistoonine, la fibrine, la syntonine, la caséine, la corne, etc. La gélatine, l'osséine, ne sont pas protéiques, en ce sens que par l'action de la potasse il ne se produit pas un corps susceptible d'être précipité par l'acide acétique, et insoluble dans l'eau.

I. — DES PRODUITS PROTÉIQUES DU BLANC D'ŒUF ET DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES QU'ON EN EXTRAIT.

Protéine du blanc d'œuf. — Il s'agit de la protéine de M. Mulder. L'albumine du blanc d'œuf coagulée, débarrassée de matières extractives par l'eau, l'alcool, l'éther, de phosphates terreux par l'acide chlorhydrique étendu, a été dissoute dans une lessive de soude caustique de concentration moyenne (8 à 10 parties de potasse pour 100 d'eau), et la solution chauffée à 50° cent. jusqu'au moment où l'on percevait nettement l'odeur de l'ammoniaque. La liqueur, refroidie, donna, par l'acide acétique employé en très léger excès, un précipité d'apparence caséeuse, qui a été lavé à grande eau et à l'alcool. Le produit possède deux des propriétés de la caséine : la solubilité dans l'acide acétique et dans le carbonate de soude.

Pouvoir rotatoire de la protéine du blanc d'œuf.

a. En combinaison acétique, séché à 120° cent. :

$$\alpha_j = 5°,2 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},43, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 30°,2 \searrow.$$

b. En solution dans le carbonate de soude :

$$\alpha_j = 6°,08 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},361, \text{ cendres } 0^{gr},088, \ [\alpha]_j = 42°,1 \searrow.$$

Pour obtenir directement le pouvoir rotatoire, on a déterminé

ce que cette protéine représente de matière à 140°, puis on en a dissous un poids donné, cendres déduites, sous volumes connus, dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau et dans une solution étendue de carbonate de soude. Trouvé.

a. En solution acétique :

$$\alpha_j = 3°,33 ↘, \ l=2, \ v=35^{cc}5, \ p=1^{gr},908, \ [\alpha]_j=30°,9 ↘;$$

b. En solution par le carbonate de soude :

$$\alpha_j = 5°,74 ↘, \ l=2, \ v=60^{cc}, \ p=4^{gr},103, \ [\alpha]_j=42° ↘.$$

En vue de la purifier plus complètement, la solution de la protéine dans le carbonate de soude a été reprécipitée par l'acide acétique. On s'est assuré que les liqueurs séparées du précipité ne contenaient presque pas de matière albuminoïde; on peut apprécier par là le genre d'homogénéité de la substance. Elle a été séchée à 100° jusqu'à poids constant, la protéine perdant, d'après M. Mulder, toute l'eau hygroscopique à 100°. Dans cet état de siccité, elle laissait seulement 0.54 p. 0/0 de cendres. On en a de nouveau pris le pouvoir rotatoire :

a. En solution acétique (acide étendu) :

$$\alpha_j = 6°,1 ↘, \ l=2, \ v=42^{cc}, \ p=4^{gr},262, \ [\alpha]_j=30°,1 ↘;$$

b. En solution dans le carbonate de soude (il a fallu $0^{gr},285$ de CO^2NaO pour dissoudre la protéine employée) :

$$\alpha_j = 8°,1 ↘, \ l=2, \ v=43^{cc}, \ p=4^{gr},264, \ [\alpha]_j=40°,8 ↘.$$

Les nombres obtenus pour le pouvoir rotatoire de cette protéine sont si voisins de ceux de l'albumine du blanc d'œuf, malgré la différence du dissolvant, que des doutes étaient permis et sur les nombres et sur la substance. Le résultat suivant a été ob-

tenu avec la protéine d'une autre préparation. 2 grammes de cette substance (supposée séchée à 140°, cendres déduites) ont été dissous dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 5°,65 \searrow, \ l = 2, \ v = 26^{cc}, \ p = 2^{gr},0, \ [\alpha]_j = 36°,7 \searrow.$$

Il est donc possible, quand on se place dans les mêmes conditions, d'obtenir une matière à pouvoir rotatoire constant.

J'ai profité de l'occasion pour doser la quantité d'acide acétique que la protéine peut fixer. La solution acétique, évaporée, séchée sur la chaux dans le vide jusqu'à poids constant, a donné, après distillation, etc. :

Composé acétique	$1^{gr},99$
Potasse titrée à 47/1000	$10^{cc},35$
Acide acétique équivalent	$0^{gr},621$
Acide acétique ($C^4H^3O^3$, HO) p. 0/0	31.2

Il est nécessaire de faire remarquer que la protéine de ces expériences se dissolvait dans le carbonate de soude et dans l'acide acétique, à la manière de la gomme ou de la caséine, sans se gonfler. Il convient de noter aussi qu'elle pouvait, superficiellement, être confondue avec la caséine; mais, indépendamment de son pouvoir rotatoire, qui est près de trois fois plus petit, j'ai constaté qu'elle pouvait être chauffée à 140° sans perdre sa solubilité dans les dissolvants indiqués.

Protéine de blanc d'œuf préparée sans l'application de la chaleur. — Plusieurs auteurs affirment que, lorsqu'on dissout une matière albuminoïde, à la température ordinaire, dans la potasse diluée, et que l'on sature la solution par un acide, le précipité obtenu (qu'ils nomment *protéine*) renferme tout le soufre de la matière albuminoïde, la solution alcaline ne dégageant d'ailleurs aucune trace d'hydrogène sulfuré pendant la saturation. La réaction du sulfure, disent-ils, ne se manifeste que si l'on emploie la potasse

IMPRIMERIE NATIONALE.

concentrée et qu'on chauffe le mélange[1]. Il y a là une double assertion qui devait être vérifiée.

Le blanc d'œuf avait été précipité par l'alcool, et le coagulum, lavé à grande eau, encore humide, traité par une solution de soude caustique à 8 p. o/o. Le mélange forme d'abord une gelée : il n'y a pas dissolution, même quand on emploie une quantité de soude quatre à dix fois plus grande qu'il ne faut pour produire l'albuminate théorique. La gelée alcaline, abandonnée à elle-même, après douze heures s'est trouvée liquéfiée; la solution était parfaite, et l'on percevait l'odeur ammoniacale. On précipite par l'acide acétique en très léger excès, et l'on constate un dégagement très net d'hydrogène sulfuré. Le précipité, d'abord floconneux, s'agglomère peu à peu; on le purifie par dissolution dans le carbonate de soude, reprécipitation par l'acide acétique, lavage à l'eau, à l'alcool, etc. La matière, séchée à 120°, a été dissoute dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La valeur de p est inscrite, cendres déduites. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}5 \searrow,\ l = 2,\ v = 25^{cc},\ p = 1^{gr}{,}402,\ [\alpha]\,j = 49^\circ \searrow.$$

Ce résultat prouve, contre les auteurs, le fait du dégagement d'hydrogène sulfuré, à froid; il prouve, en outre, que la protéine obtenue est quelque peu différente de celle qui se produit à chaud.

Protéine préparée avec de l'albumine du blanc d'œuf dans un état particulier. — Du blanc d'œuf avait été desséché, pulvérisé, lavé à l'alcool et à l'éther. Après ce traitement, qui laisse souvent à l'albumine sa solubilité, il se trouva qu'elle était en grande partie devenue insoluble. La matière, lavée l'eau, a été débarrassée de tout ce qu'elle contenait de soluble[2]. Elle a été traitée par la soude caustique à 8 p. o/o; chauffé à 50° cent., etc. Au moment

[1] Ch. Gerhardt, *Traité*, t. IV, p. 515.

[2] Il s'est trouvé que la portion restée soluble ne donnait pas de précipité par

de précipiter par l'acide acétique, l'odeur de l'ammoniaque a été nettement perçue. Pendant la précipitation, constaté le dégagement d'hydrogène sulfuré. La protéine obtenue, très blanche, bien lavée, encore humide, a été partagée en deux parties : l'une a été dissoute dans l'acide acétique, l'autre dans le carbonate d'ammoniaque, pour en prendre le pouvoir rotatoire. Trouvé :

a. Solution acétique, après destruction de la combinaison :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}14 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}102, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \; [\alpha]_j = 52^\circ{,}4 \searrow.$$

b. Solution dans le carbonate d'ammoniaque :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}13 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}053, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \; [\alpha]_j = 53^\circ{,}3 \searrow.$$

On voit que le pouvoir rotatoire de la protéine préparée de la même manière diffère selon que le blanc d'œuf a été diversement traité.

Sur la matière qui reste en solution après la séparation de la protéine. — La protéine ne représente jamais la quantité de l'albumine employée. Dans l'opération ci-dessus, les liqueurs filtrées précipitent par le sous-acétate de plomb. Le précipité plombique bien lavé a été décomposé par l'acide carbonique et un peu de carbonate d'ammoniaque, pour enlever l'oxyde de plomb. La solution a fourni le pouvoir rotatoire suivant :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}92 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}193, \text{ cendres } 0^{gr}{,}024, \; [\alpha]_j = 37^\circ{,}8 \searrow.$$

La matière dont il s'agit est donc soluble dans l'eau; elle est

l'extrait de saturne, mais bien par l'extrait de saturne ammoniacal. C'était donc surtout la leucozymase et une certaine quantité de secondovalbumine qui restèrent solubles.

albuminoïde, elle répand l'odeur de corne brûlée pendant l'incinération; sa solution précipite par le réactif de Millon, et se colore en rouge si l'on vient à chauffer.

Protéine de primovalbumine. — La primovalbumine a été coagulée par la chaleur, le coagulum lavé à l'eau traité, encore humide, par la solution de soude caustique au huitième et à froid. Il se forma une gelée qui était fluidifiée seize heures après et sentait l'ammoniaque. Pendant la précipitation par l'acide acétique, il y a dégagement d'hydrogène sulfuré. La protéine, bien blanche, bien lavée, est dissoute, encore humide, une partie dans l'acide acétique, une partie dans le carbonate d'ammoniaque étendu. Trouvé :

a. Solution acétique, après destruction de la combinaison acétique :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}25 \curvearrowleft, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}117, \text{ cendres nulles}, \; [\alpha]_j = 48^\circ \curvearrowleft.$$

b. Solution dans le carbonate d'ammoniaque :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}91 \curvearrowleft, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}10, \text{ cendres nulles}, \; [\alpha]_j = 47^\circ{,}7 \curvearrowleft.$$

Il a fallu étendre les solutions, car elles absorbaient beaucoup de lumière, quoique presque incolores et parfaitement limpides.

Tels sont les résultats que j'ai obtenus en étudiant la protéine de blanc d'œuf. Malgré les différences des pouvoirs rotatoires, on peut admettre que la partie coagulable du blanc d'œuf en totalité (mélange de primovalbumine et de secondovalbumine) aussi bien que la primovalbumine donnent la même protéine. Des expériences plus précises sont nécessaires pour déterminer le rapport entre la protéine insoluble que l'acide acétique précipite et

la matière qui reste en solution, et que l'on isole par le sous-acétate ou par d'autres moyens. Les déterminations de cet ordre et l'analyse élémentaire conduiront à la solution du problème relatif à l'action des alcalis. Il y a bien d'autres données à acquérir ! Par exemple : s'il se dégage de l'ammoniaque dans la réaction (sur quoi on a passé bien légèrement), c'est, sans doute, qu'un ou plusieurs des composants complexes de la matière albuminoïde ont été détruits, tandis que les autres se sont arrangés dans d'autres conditions d'équilibre. Quoi qu'il en soit, ces résultats sont suffisants pour démontrer que les produits formés par les albumines coagulables du blanc d'œuf ne sauraient être confondus avec les produits de l'action de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique, dont les pouvoirs rotatoires sont plus grands de 18 à 20 degrés. Ils ne peuvent pas être confondus non plus avec la caséine, la fibrinine, la syntonine, etc., sur quoi nous avons déjà insisté.

Action de la potasse sur la leucozymase. — Un échantillon de leucozymase dont le pouvoir rotatoire était -73° a été traité, en solution très concentrée, par la solution de soude caustique à 8 p. 0/0; chauffé à 50°. Constaté le dégagement d'ammoniaque. La solution refroidie, traitée par l'acide acétique, ne produit pas de précipité. Constaté le dégagement d'hydrogène sulfuré. *La leucozymase ne donne donc pas de protéine.* La solution acide, filtrée, est traitée par un grand excès d'alcool à 94° cent. Le précipité qui se forme s'agglomère en une masse molle, qui, lavée à l'alcool, se dissout dans l'eau sans résidu. Trouvé :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}11 \nwarrow, \quad l = 2, \quad v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}141, \text{ cendres } 0^{gr}{,}019, \quad [\alpha]_j = 39^\circ{,}3 \nwarrow.$$

Malgré l'abondance des cendres, il faut noter ce pouvoir rotatoire, qui est moitié plus petit que celui de la leucozymase, et le fait que celle-ci ne donne pas de protéine. Les eaux mères alcoo-

liques distillées laissent un résidu qui dévie encore à gauche. Il y a donc encore un autre composé de la réaction!

Examen des produits qui résultent d'un autre mode d'action de la potasse ou de la soude sur l'albumine du blanc d'œuf.

Lorsque l'on ajoute une solution de potasse ou de soude caustique au blanc d'œuf non coagulé, ou à ses albumines après coagulation, il se produit une masse plus ou moins visqueuse et cohérente. Nous avons vu que cette masse se liquéfie peu à peu, à froid, et fournit une solution parfaite. Aussi longtemps que la masse reste visqueuse, on ne constate pas de dégagement d'ammoniaque; ce dégagement ne vient qu'après la liquéfaction, de sorte que, très probablement, celle-ci est l'indice d'une réaction déjà profonde. Nous savons déjà que le pouvoir rotatoire de la matière albuminoïde du produit fluidifié n'est celui d'aucune des matières albuminoïdes du blanc d'œuf et qu'il peut être notablement plus grand que celui de la protéine de Mulder, formée en chauffant.

M. Lieberkühn a étudié le produit de l'action de la potasse caustique sur le blanc d'œuf, avant la fluidification, pendant qu'il est encore cohérent et visqueux. L'auteur traite une solution très concentrée de blanc d'œuf par une solution également concentrée de potasse. Une masse élastique, d'autant plus consistante que les solutions sont plus concentrées, prend naissance. En enlevant l'excès de potasse, l'auteur obtient un produit soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. C'est celui que l'auteur considère comme identique avec la caséine du lait (*caseïn-alkali*)[1]. J'ai répété l'expérience, et, cela est évident, si l'albuminate de potasse ainsi formé est identique avec la caseïn-alkali, réciproquement, la caséine traitée de la même manière doit produire un composé identique avec l'albuminate et, par conséquent, possédant le même pouvoir rotatoire. Je vais exposer les deux faces de la question, avec les expériences à l'appui.

[1] *Jahresbericht*. von Justus Liebig und Hermann Kopp für 1852, p. 692.

I. Une solution concentrée de potasse caustique est ajoutée goutte à goutte à une solution concentrée et limpide de blanc d'œuf. La masse, très épaisse et cohérente, est aussitôt reprise par l'eau distillée. Une grande quantité de matière entre en solution, mais peu à peu. Le filtre retient une petite quantité d'un produit sous forme de gelée.

Examen de la solution. — Si la potasse a pour effet de former la caséine avec le blanc d'œuf, la solution doit la contenir, car la véritable caséine se dissout dans ces conditions. On y ajoute de l'acide acétique; le précipité qui se produit n'est pas blanc mat comme la caséine, ou même comme la protéine, mais il a l'aspect muqueux du blanc d'œuf coagulé en liqueur étendue, ou tel qu'on l'obtient en le précipitant par l'alcool. Après lavage bien complet, à grande eau, la matière encore humide est traitée par l'acide acétique. Or, au lieu de se dissoudre, comme le ferait la caséine, elle se gonfle comme une gelée. Ne pouvant pas obtenir de solution à froid, je chauffe à l'ébullition et, en jetant bouillant sur le filtre, j'obtiens une liqueur qui est observée. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 0^\circ{,}6 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 22^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}126, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \quad [\alpha]_j = 52^\circ{,}3 \searrow.$$

Malgré l'incertitude qui tient à la petitesse de α_j, nous sommes loin du pouvoir rotatoire de la caséine, dans les mêmes circonstances. Par ses propriétés le produit n'est donc ni la caséine, ni la protéine.

II. L'expérience a été répétée avec la même masse de blanc d'œuf et de potasse, mais la masse cohérente a été abandonnée à elle-même, à froid. Au moment où elle était presque complètement liquéfiée, on l'a traitée par l'alcool à 94° cent. pour la dissoudre. La solution filtrée a été additionnée d'éther; il s'y pro-

duisit un précipité qui ne s'est déposé qu'au bout de quelques heures. Le dépôt, séparé, a été lavé à l'alcool, à 94° cent.

Examen du dépôt. — Il a été dissous dans l'eau bouillante; la solution refroidie, filtrée, a donné, dessiccation à 120° :

$$\alpha_j = 2^\circ \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},186, \text{ cendres } 0^{gr},034, \ [\alpha]_j = 53^\circ,7 \searrow.$$

Si l'on admet que les cendres sont du carbonate de potasse dont le carbone a été fourni par la matière organique, 0gr,034 équivalent à 0gr,011 d'acide carbonique, qui doit être ajouté au compte de la matière albuminoïde; alors p devient :

$$p' = 0^{gr},197 \text{ et } [\alpha]_j = 50^\circ,7 \searrow.$$

Ce n'est donc pas de la caséine et ce n'est pas non plus l'albumine.

La solution alcaline a été précipitée par l'acide acétique. Le précipité bien lavé est blanc mat, comme la caséine, et non muqueux; de plus, il se dissout aisément dans l'acide acétique, et la solution, après destruction de la combinaison, a donné, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2^\circ,2 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},109, \text{ cendres } 0^{gr},0003, \ [\alpha] = 50^\circ,4 \searrow.$$

La matière a donc les propriétés d'une protéine.

III. L'expérience a été refaite avec la primovalbumine, dont la solution concentrée est traitée par la solution, également concentrée, de potasse. Le mélange pris en masse est aussitôt traité et broyé avec de l'alcool à 85° cent. Il se fait une solution et un résidu insoluble.

Examen du produit insoluble dans l'alcool. — Il est traité par l'eau à l'ébullition; il y a un résidu insoluble dans l'eau bouillante. La solution filtrée a donné :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}66 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}144, \text{ cendres } 0^{gr}{,}012, \; [\alpha]_j = 57^\circ{,}6 \searrow.$$

Si l'on suppose que les cendres sont du carbonate de potasse, elles contiennent $0^{gr},0038$ d'acide carbonique, qui fait partie de la matière organique brûlée; p devient :

$$p' = 0^{gr}{,}1478 \text{ et } [\alpha]_j = 56^\circ{,}1 \searrow.$$

Pour achever de prouver qu'il ne s'agit pas là de caséine, la solution alcaline a été précipitée par l'acide acétique. Le précipité, bien lavé à l'eau et à l'alcool, puis desséché : 1° ne se dissout pas à froid dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau, il s'y gonfle seulement; 2° il se gonfle sans se dissoudre sensiblement dans l'ammoniaque.

Examen de la solution alcoolique. — Les liqueurs alcooliques sont traitées par l'acide acétique : il se fait un précipité floconneux, dont la quantité est à peu près le tiers du produit insoluble. La matière recueillie, lavée à l'alcool et à l'eau, est traitée, encore humide, par l'acide acétique; elle se gonfle, mais ne se dissout pas, même à chaud, si ce n'est en opérant comme pour I. La solution était si peu concentrée qu'elle n'a pas pu être observée : le filtre avait retenu la gelée insoluble.

IV. Une solution concentrée de secondovalbumine a été traitée de la même manière que celle de primovalbumine, par la potasse concentrée. Seulement, la masse presque dure a été abandonnée à elle-même; elle s'est trouvée liquéfiée une ou deux heures après. Ajouté de l'alcool pour dissoudre et à la solution de l'éther. Le

précipité que l'éther occasionne est déposé quelques heures après; il est recueilli et lavé à l'alcool à 94° cent.

Examen du précipité. — Il se dissout dans l'eau bouillante. La solution a été observée. Trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},22,\ \text{cendres}\ 0^{gr},045,\ [\alpha]_j = 56^\circ,8 \searrow.$$

Si l'on ajoute au poids de la matière organique les $0^{gr},014$ d'acide carbonique que représentent les $0^{gr},045$ de carbonate de potasse, le poids p devient :

$$p' = 0^{gr},234\ \text{et, par suite,}\ [\alpha]_j = 53^\circ,4 \searrow.$$

La solution alcaline a été précipitée par l'acide acétique. Le précipité ressemble à la caséine; il est blanc mat et se dissout aisément dans l'acide acétique. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140°, trouvé :

$$\alpha_j = 3^\circ,45 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},18,\ \text{cendres}\ 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 47^\circ,9 \searrow.$$

J'ai réuni tous les produits formés après la liquéfaction de la masse qui résulte de la première action de la potasse sur l'albumine, et qui ont été précipités par l'acide acétique. Ils ont été dissous dans l'ammoniaque et reprécipités pour les purifier. La matière ainsi purifiée a été observée en solution ammoniacale. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ,7 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},123,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0003,\ [\alpha]_j = 54^\circ,8 \searrow.$$

Cette substance est certainement la plus semblable à la caséine par sa solubilité dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque, autant

que par l'apparence; mais comme elle en diffère par le pouvoir rotatoire, sans parler de sa composition élémentaire!

Remarques et conclusions. — Il résulte de ces expériences qu'il y a deux manières d'agir de la potasse ou de la soude sur l'albumine : la *brève action sans liquéfaction* et l'*action suivie de liquéfaction, à froid ou à chaud.*

Dans la première se produit la combinaison de l'albumine avec la potasse ou avec la soude : *c'est l'albuminate de M. Lieberkühn;* l'albumine qu'on en isole n'est plus l'albumine soluble qui a été employée, c'est l'albumine ordinaire coagulée, avec ses propriétés et sa composition, ainsi qu'en témoignent les analyses de Lieberkühn, qui sont d'accord avec celles de MM. Dumas et Cahours.

Dans la seconde il y a certainement transformation; ce dont témoignent la liquéfaction, le dégagement d'ammoniaque, les propriétés de la matière isolée telle qu'elle est précipitée par l'acide acétique, ainsi que la substance qui reste en solution après cette précipitation. La matière que l'acide acétique précipite peut être appelée *protéine,* mais n'est pas de la caséine, ce qui est vérifié par l'analyse élémentaire; la protéine est plus carbonée. Et on voit par les pouvoirs rotatoires qu'il peut exister plusieurs de ces protéines, selon que la chaleur n'est pas intervenue ou est intervenue.

Ces faits et leur comparaison avec ce qui se passe dans l'action des acides infirment absolument la théorie de l'albuminose de M. Würtz. Non, aucun des produits qui prennent naissance dans ces réactions n'est ni la caséine, ni la syntonine, ni aucun des autres corps que cette théorie confond arbitrairement.

Nous allons voir que, réciproquement, la caséine, dans les mêmes réactions, ne forme pas d'albumine : elle produit ce qui est conforme à sa nature.

II. — Sur la non-identité des produits de l'action des alcalis caustiques sur la caséine avec ceux de l'albumine du blanc d'œuf. Protéine de caséine.

De même que l'albumine du blanc d'œuf ne se convertit pas en caséine, la caséine ne se convertit pas en albumine; elle fournit une protéine qui lui est propre.

Des produits de la brève action et de l'action prolongée de la potasse sur la caséine. — La caséine ($[\alpha]_j = 115^\circ$ ↘ en solution ammoniacale) sèche et pulvérisée est traitée par une solution de potasse caustique au huitième, de façon à en faire une masse de la consistance du miel. Du mélange il est fait deux parts.

Première part. — Aussitôt que la masse est devenue homogène et filante, elle a été traitée par l'alcool à 90° cent.; tout s'est dissous. Ajouté alors de l'alcool à 95° cent. jusqu'au moment où un louche apparut et ensuite de l'éther; une masse molle, qui a durci, s'est séparée; elle a été broyée avec de l'alcool à 94° cent., pour la débarrasser des produits adhérents.

a. Produit précipité par l'éther. — La matière a été reprise par l'eau à l'ébullition; la plus grande partie se dissout, et il reste une masse d'apparence gélatineuse [1]. La solution refroidie, filtrée, a donné :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}9 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}14, \text{ cendres } 0^{gr}{,}038, \; [\alpha]_j = 105^\circ{,}3 \searrow.$$

Si l'on admet que les cendres représentent du carbonate de potasse, il faut augmenter p de tout l'acide carbonique de ce carbonate, savoir : de $0^{gr}{,}012$; p devient alors

$$p' = 0^{gr}{,}152 \text{ et } [\alpha]_j = 97^\circ \searrow.$$

[1] Cette matière se dissout par l'action prolongée de l'eau bouillante, mais la solution se colore en rouge.

La solution qui a donné ce pouvoir rotatoire a été traitée par l'acide acétique; le précipité a l'apparence de la caséine; bien lavé, il se dissout très facilement dans l'ammoniaque très étendue, à la manière de la caséine. Trouvé :

$$\alpha_j = 3°,5 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},084, \text{ cendres nulles}, \; [\alpha]_j = 104°,1 \searrow.$$

Ce produit, s'il n'est plus la caséine, n'est certainement pas l'albumine.

b. Produit soluble dans l'alcool éthéré. — La solution a été traitée par l'acide acétique; il se forme un précipité peu abondant. Recueilli et bien lavé à l'alcool, il se dissout aisément dans l'eau faiblement ammoniacale. Trouvé :

$$\alpha_j = 3°,22 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},111, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 72°,5 \searrow.$$

Seconde part. — Elle est abandonnée au froid, jusqu'à ce que l'odeur de l'ammoniaque soit perçue; la matière, dissoute dans l'eau, est traitée par l'acide acétique. Le précipité est une masse grisâtre qui est abondamment lavée à l'eau, dissoute dans l'ammoniaque très étendue et reprécipitée par l'acide acétique. Le nouveau précipité est redissous dans l'eau faiblement ammoniacale; la dissolution ne s'obtient limpide qu'en y ajoutant un peu d'éther et en filtrant après y avoir battu du papier divisé. Trouvé :

$$\alpha_j = 4°,44 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},115, \text{ cendres nulles}, \; [\alpha]_j = 96°,5 \searrow.$$

Cette matière, sèche, se dissout dans l'acide chlorhydrique fumant et donne, après avoir chauffé, une coloration mauve.

Quant à la matière qui reste dissoute après la précipitation par

l'acide acétique, elle n'est pas précipitée par l'alcool, mais elle précipite abondamment par le sous-acétate de plomb ammoniacal.

L'action prolongée de la potasse caustique sur la caséine engendre des corps plus ou moins analogues à ceux dont il va être question.

Action de la soude caustique à chaud sur la caséine. — 23 grammes de caséine sèche ($[\alpha]_j = 112°$ ↘ en solution dans le carbonate de soude) sont dissous dans la soude caustique étendue, et la solution chauffée jusqu'au moment où apparaît l'ammoniaque. La liqueur refroidie est traitée par l'acide acétique; il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Le précipité n'est pas caséeux, mais il forme une masse molle, étirable en filaments. On obtient donc un précipité et une liqueur.

Les détails dans lesquels je vais entrer sont indispensables, car ils sont de nature à faire évanouir toutes les hypothèses concernant l'identité de l'albumine et de la caséine.

Examen du précipité visqueux. — Il a été redissous, à froid, dans une solution très étendue de soude, et de nouveau précipité par l'acide acétique. Il a le même aspect qu'avant la reprécipitation; il est bien lavé à l'eau. Ce produit est très particulier et ne paraît pas être homogène. Il est soluble dans l'alcool à 85° cent., à chaud; par le refroidissement une partie notable se sépare avec l'apparence d'une résine molle, tandis que la liqueur tiède est presque limpide. La masse d'apparence résineuse est lavée avec de l'alcool tiède; il arrive un moment où plus rien ne paraît se dissoudre. Les liqueurs alcooliques tièdes sont mises à refroidir; elles déposent une certaine quantité de produit visqueux. Enfin les liqueurs alcooliques refroidies sont distillées; elles abandonnent un produit peu coloré et mou. On a donc : A, un produit insoluble dans l'alcool tiède; B, un produit soluble dans l'alcool tiède, se déposant à froid; C, un produit resté dissous dans l'alcool froid. Examinons-les.

A. *Matière soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool tiède.* — Par la dessiccation, elle devient grisâtre et friable comme la colophane. Elle se dissout facilement dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La solution a dû être filtrée sur un peu de charbon animal pour être obtenue limpide. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique à 100° :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}8 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}146,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 65^\circ{,}1 \nwarrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}8 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}121,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 78^\circ{,}5 \nwarrow.$$

B. *Matière soluble dans l'alcool tiède, déposée par le refroidissement.* — Elle se dessèche en prenant la même apparence que A. En solution acétique, trouvé :

a. Combinaison acétique à 100-110° :

$$\alpha_j = 8^\circ{,}94 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}298,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 75^\circ \nwarrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140 :

$$\alpha_j = 8^\circ{,}94 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}275,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 81^\circ{,}3 \nwarrow.$$

D'autre part, la matière étant desséchée à 110-120° est dissoute dans l'acide acétique, sous volume donné; le poids de la matière, cendres déduites. Trouvé :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}05 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 23^{cc},\ p = 0^{gr}{,}955,\ [\alpha]_j = 84^\circ{,}9 \nwarrow.$$

Cette substance fixe l'acide acétique comme la caséine. $1^{gr},504$ de matière séchée à 110-120° produisent $2^{gr},256$ de composé séché dans le vide sur chaux vive. Augmentation : $0^{gr},752$. La distillation en a séparé $0^{gr},75$ d'acide acétique ($C^4H^3O^3,HO$), soit 33.24 p. o/o.

C. *Matière restée dissoute dans l'alcool froid.* — La matière molle a été traitée par l'alcool à 85° cent. à froid, de façon à obtenir une solution saturée; elle a donné :

$$\alpha_j = 2°,6 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr},145, \; [\alpha]_j = 89°,6 \searrow.$$

La partie non dissoute a été observée en solution acétique. Trouvé :

a. Pour la combinaison acétique à 100-110° :

$$\alpha_j = 9°,2 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},27, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 85°,2 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 9°,2 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},228, \text{ cendres } 0^{gr},002, \; [\alpha]_j = 100°,8 \searrow.$$

Le produit n'est donc pas homogène, il est formé au moins de deux corps doués de pouvoirs rotatoires inégaux. Il en est de même de la totalité A, B, C.

Examen des liqueurs séparées du précipité visqueux. — Elles sont concentrées au bain-marie. Pendant l'évaporation les parois de la capsule se recouvrent d'une matière molle, que l'on sépare lorsque les 3/4 du liquide ont été évaporés. On a : 1° un dépôt mou; 2° une nouvelle liqueur.

1° La matière molle est d'abord lavée avec un peu d'eau, puis à l'alcool, qui ne la dissout pas. Elle est soluble dans l'eau; la solution, passée sur un peu de charbon animal, a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}26 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}10, \text{ cendres nulles}, \; [\alpha]_j = 81^\circ{,}5 \searrow.$$

La matière desséchée a l'apparence d'une résine. Pendant la combustion, elle répand l'odeur de corne brûlée.

2° La nouvelle liqueur est précipitée par l'extrait de saturne; le précipité volumineux, recueilli, lavé à l'eau, est décomposé par un courant d'acide carbonique. La solution que l'on sépare par le filtre est traitée avec précaution par l'acide sulfurique, pour enlever le plomb resté. On obtient enfin une solution incolore, qui a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}04 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}165, \text{ cendres } 0^{gr}{,}025, \; [\alpha]_j = 92^\circ{,}1 \searrow.$$

Les cendres contenaient du plomb. A l'incinération, odeur de corne brûlée.

La quantité de matière isolée par l'acide carbonique ne paraissait pas en rapport avec la masse du précipité plombique. Après avoir constaté que l'on ne peut pas employer l'hydrogène sulfuré (le sulfure de plomb reste dissous, et les liqueurs deviennent brunes), essayé de décomposer par l'acide sulfurique, sans l'employer en excès. J'ai fini par obtenir une solution qui dévie à gauche. Il s'est trouvé qu'en ajoutant de l'acide chlorhydrique à cette solution, il s'y formait un précipité visqueux. Ce précipité, lavé rapidement avec un peu d'eau, s'est trouvé soluble dans l'eau. La solution, passée sur charbon animal, a donné, dessiccation à 110° :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}16 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}165, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \; [\alpha]_j = 78^\circ{,}2 \searrow.$$

Cette matière répand aussi l'odeur de corne brûlée pendant l'incinération; traitée par le réactif de Millon à chaud, elle se colore en rouge.

Il est bien évident que, dans tous ces détails, rien ne rappelle l'albumine ni les produits qu'elle fournit, dans les mêmes conditions. Bref, l'action de la potasse sur la caséine diffère beaucoup de celle qu'elle exerce sur l'albumine dans les mêmes circonstances.

Ces faits établissent d'ailleurs que les produits de l'action de la potasse sur la caséine sont plus nombreux que ne le suppose la théorie de la protéine. Je ne prétends pas que les corps dont j'ai indiqué les pouvoirs rotatoires sont autant de substances particulières. Mais les faits prouvent qu'il doit en exister plusieurs, et que la caséine est, même sous ce rapport, une substance absolument distincte des albumines du blanc d'œuf et, comme nous le verrons, de plusieurs autres matières albuminoïdes.

Cette étude sera reprise et éclaircie par l'analyse élémentaire; elle montre, par le détail, quelle voie il faut suivre pour faire avec fruit un travail sur les albuminoïdes. Peut-être, et certaines propriétés portent à le croire, que plusieurs des matières que l'on obtient sous l'influence des alcalis ou des acides sont entre elles comme les fécules solubles et les dextrines, c'est-à-dire des corps de même composition avec des propriétés et des pouvoirs rotatoires différents.

Recherchons maintenant comment d'autres matières albuminoïdes se comportent dans les mêmes circonstances.

III. — Protéine des granulations moléculaires du jaune d'œuf épuisées par le carbonate de soude (lécihistoonine).

La lécihistoonine a été traitée par une solution de potasse caustique au dixième. A froid, la matière se gonfle sans se dissoudre et forme une gelée épaisse. Chauffé à 70°, le mélange se liquéfie et dégage de l'ammoniaque. Arrêté aussitôt l'action en refroidissant. La solution, traitée par l'acide acétique, donne un précipité

qui a toute l'apparence de la protéine de blanc d'œuf. Je n'ai pas pu constater de dégagement d'hydrogène sulfuré pendant la précipitation. Le précipité, abondamment lavé à l'eau et à l'alcool, a été mis à sécher sur l'acide sulfurique. La matière, séchée à l'air, a l'aspect corné et perd 23.3 p. o/o à 140°. Pris le pouvoir rotatoire en solution acétique sous volume connu, la matière supposée desséchée à 140°, cendres déduites :

$$\alpha_j = 2°,6 \searrow, \ l = 2, \ v = 52^{cc}, \ p = 1^{gr},3647, \ [\alpha]_j = 49°,5 \searrow.$$

Dosé l'acide acétique de la combinaison séchée dans le vide sur chaux vive, à poids constant :

Combinaison acétique	$1^{gr},30$
Acide acétique (distillé)	$0\ ,399$
Acide ($C^4H^3O^3,HO$) p. o/o	30.7

Une autre détermination a donné, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3° \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},146, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 51°,3 \searrow.$$

Cette protéine se dissout très difficilement dans le carbonate de soude, même lorsqu'on tente la dissolution sur de la matière encore humide.

Ce résultat doit être rapproché de ce qui a été rapporté des propriétés de la lécihistoonine dans l'histoire des granulations moléculaires du jaune d'œuf. Il faut remarquer avec soin que la protéine de lécihistoonine n'a rien de commun avec celle de la caséine. On se rappelle que Lehmann considérait la *vitelline insoluble* comme étant « alkali freies-caseïn » : on voit bien, une fois de plus, que c'était une opinion préconçue.

IV. — Protéine de fibrinine.

La fibrinine avait été lavée à l'alcool et séchée. Elle a été traitée par une lessive de soude caustique au vingtième. La solution s'est

faite, lentement, à 45°. La liqueur a bruni et a dégagé de l'ammoniaque. Le premier précipité par l'acide acétique est brun. Séparé par le filtre et continué la précipitation. Le second précipité est très blanc; étant bien lavé à l'eau, il se dissout plus facilement dans l'acide acétique que la fibrinine. La solution acétique a donné :

a. Combinaison acétique à 100° :

$$\alpha_j = 2°,71 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},152, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 44°,5 \searrow.$$

b. Après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,71 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},132, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 51°,3 \searrow.$$

La combinaison acétique, desséchée à 100°, a été distillée avec l'eau, etc.

Composé acétique à 100°	0^{gr},95
Acide acétique (distillé)	0 ,3156
Acide acétique ($C^4H^3O^3, HO$) p. 0/0	33.22

V. — Protéine de musculine.

La musculine est bien lavée à l'eau, ensuite à l'alcool et à l'éther. 8^{gr},4 sont traités par 60 grammes d'une solution concentrée de potasse (100 sur 250 d'eau). Le gonflement est énorme, et la solution difficile à froid. Chauffé au bain-marie, à 60°, jusqu'au moment où l'on constate le dégagement d'ammoniaque. Étendu d'eau, filtré pour séparer un peu de flocons bruns. Précipité par l'acide acétique. Le précipité, bien lavé à l'eau, a été séché sur l'acide sulfurique. Il y a seulement 1^{gr},31 de ce produit. La matière se dissout dans l'acide acétique, mais la

solution est colorée; il a fallu étendre pour observer. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ,17 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 64^{cc},\ p = 1^{gr},31,\ [\alpha]_j = 53^\circ \nwarrow.$$

Une détermination par voie indirecte a donné, pour un autre produit, après destruction du composé acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 4^\circ,35 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},21,\ \text{cendres } 0^{gr},002,\ [\alpha]_j = 51^\circ,8 \nwarrow.$$

Examen des eaux mères séparées de la protéine de musculine. — La plus grande partie de la matière n'avait pas été précipitée par l'acide acétique. Les eaux mères ne précipitent pas par l'alcool. L'alcool ajouté ayant été expulsé par évaporation à l'étuve, et les liqueurs concentrées, la solution est précipitée par l'extrait de saturne ammoniacal. Le précipité n'est pas très abondant; l'acide carbonique y agit à peine. Après l'action, le précipité, encore lavé, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, ce qui est très facile, et fournit une solution incolore, que l'on concentre à l'étuve pour, en même temps, chasser l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée a donné :

$$\alpha_j = 2^\circ,5 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},162,\ [\alpha]_j = 38^\circ,6 \nwarrow.$$

Remarque. — Cette solution possède quelques propriétés interressantes. Elle est à réaction acide; lorsqu'on la chauffe, elle se trouble bien avant l'ébullition, et le trouble disparaît par le refroidissement; elle précipite en blanc par le réactif de Millon, et, à chaud, le précipité devient rouge. La matière qu'elle contient répand l'odeur de corne brûlée à l'incinération. Si à 3^{cc} de la solution on ajoute peu à peu 2^{cc} d'acide sulfurique environ, le mélange s'échauffe et se colore en rouge.

VI. — Protéine d'albumine coagulée du sérum du sang.

Cette albumine coagulée a été obtenue des liqueurs que l'on obtient en préparant les globules rouges, dans le traitement du

sang défibriné par le sulfate de soude. La liqueur absolument dépourvue de globules a été coagulée à 80° cent. Le coagulum bien lavé est presque blanc. Encore humide, il est traité par une solution de soude caustique au sixième. Le mélange devenu visqueux, comme il arrive pour le blanc d'œuf, est abandonné à la liquéfaction à 30-35°. La liquéfaction était complète quinze heures après; odeur d'ammoniaque. Filtré pour séparer quelques flocons brunâtres et précipité exactement par l'acide acétique; dégagement d'hydrogène sulfuré.

1° Le précipité est lavé à grande eau et, encore humide, dissous dans l'acide acétique. La solution ne se fait complètement qu'à l'aide d'une douce chaleur; à froid, le mélange est comme une gelée. La solution filtrée, quoique limpide, doit être étendue pour en prendre la rotation. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 1°,78 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},145, \text{ cendres } 0^{gr},001, \ [\alpha]_j = 61°,4 \searrow.$$

C'est là la protéine de l'albumine du sérum; elle diffère notablement de celle du blanc d'œuf.

2° Les eaux mères sont traitées par l'alcool à 93° cent. tant qu'il y a précipité. Ce précipité, abondamment lavé à l'alcool et essoré, est repris par l'eau; une partie s'y dissout.

a. La solution doit être concentrée pour être observée. Trouvé :

$$\alpha_j = 1°,94 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},133, \text{ cendres } 0^{gr},003, \ [\alpha]_j = 72°,9 \searrow.$$

Il y a environ $0^{gr},3$ de cette matière pour 6 à 7 grammes de protéine précipitée.

b. La partie insoluble, encore humide, se dissout aisément dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau. La solution est

assez facile à observer, quoiqu'elle absorbe beaucoup de lumière [1]. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 3°,4 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},122,\ \text{cendres } 0^{gr},003,\ [\alpha]_j = 69°,7 \searrow.$$

3° Les liqueurs alcooliques séparées du précédent précipité fournissent, lorsqu'on les traite par l'extrait de saturne ammoniacal, un précipité qui, bien lavé à l'alcool faible, a été délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'acide carbonique. La solution provenant de ce traitement, dont le plomb a été précipité par le carbonate d'ammoniaque, en quantité exactement suffisante, a été cencentrée et observée. Trouvé :

$$\alpha_j = 1°,29 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},128,\ \text{cendres } 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 50°,4 \searrow.$$

La solution dont il s'agit ne coagule pas par la chaleur; elle ne précipite pas par l'acide nitrique; elle précipite en blanc par le réactif de Millon, et rougit si l'on chauffe. Ce sont là les caractères qu'on attribue aux peptones. La matière répand d'ailleurs l'odeur de corne brûlée pendant l'incinération.

La comparaison des pouvoirs rotatoires de la protéine de séralbumine avec les protéines de blanc d'œuf prouve, une fois de plus, qu'il n'est pas possible d'identifier ces substances.

VII. — Protéine d'albumine de viande coagulable par l'alcool (carnalbumine).

La carnalbumine, coagulée par la chaleur, était presque blanche. Encore humide, elle a été traitée par la potasse caustique au huitième. La masse devient visqueuse, elle se liquéfie assez

[1] Cette absorption par des solutions transparentes, comme on l'a vu déjà, est fréquente parmi les solutions de certaines matières albuminoïdes.

rapidement à 25-30° cent.; dégagement d'ammoniaque. Aussitôt étendu d'un peu d'eau et précipité très exactement par l'acide acétique; dégagement d'hydrogène sulfuré. Cette protéine, lavée à grande eau, ne se dissout pas dans le carbonate d'ammoniaque. La dissolution dans l'acide acétique est facile.

Trouvé, après destruction de la combinaison acétique, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,44 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},093, \text{ cendres } 0^{gr},008, \ [\alpha]_j = 65°,6 \searrow.$$

Ce pouvoir rotatoire est très voisin de celui de la séralbumine. Un accident m'a empêché d'isoler les autres produits de la réaction.

VIII. — Protéine de corne.

La corne de mouton, finement râpée, épuisée à l'alcool, à l'éther, à l'acide chlorhydrique étendu, encore à l'eau, à l'alcool, à l'éther et à l'eau, a été traitée, à froid, par la potasse au dixième. La solution a été achevée à 35-40°; il se dégageait de l'ammoniaque. Étendu d'eau, filtré et précipité très exactement par l'acide acétique. Le produit, largement lavé à l'eau, est presque blanc. Dissous dans l'acide acétique. Trouvé, après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,89 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},37, \text{ cendres } 0^{gr},006, \ [\alpha]_j = 39°,1 \searrow.$$

C'est la protéine de corne.

Les eaux mères, additionnées d'alcool, donnent un précipité qui, recueilli, bien lavé à l'alcool et essoré, est dissous dans l'eau. La solution ne s'obtient limpide qu'en y ajoutant un peu d'alcool et passant sur le charbon animal. La solution aqueuse est si parfaite, qu'on n'en peut reprécipiter la matière par l'alcool qu'après y

avoir ajouté un peu d'acétate de soude. Le noûveau précipité, lavé encore à l'alcool et essoré, dissous dans l'eau, a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}33 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}155, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \; [\alpha]_j = 53^\circ{,}7 \searrow.$$

La solution précipite par le réactif de Millon et colore en rouge si l'on chauffe.

IX. — Protéine de gélatine.

Sans doute la gélatine ne donne pas une substance qui, dans le sens historique du mot, mérite le nom de protéine; mais si l'on considère que, dans l'action de la potasse sur les substances albuminoïdes, se produisent des matières qui ne sont pas précipitables par l'acide acétique et le sont ensuite par l'alcool, on peut bien rechercher si la gélatine ne donne pas quelque chose de semblable.

Une certaine quantité de gélatine est chauffée à 60°, au bain-marie, avec une solution de potasse au dixième, jusqu'au moment où l'odeur ammoniacale est perçue. La solution filtrée et froide, étant traitée par l'acide acétique de façon à rendre la solution légèrement acide, ne donne pas de précipité [1]. Ajouté de l'alcool; il se fait un précipité gommeux, qui, bien lavé à l'alcool, est trouvé soluble dans l'eau froide. La solution très limpide a donné :

$$\alpha_j = 20^\circ{,}4 \searrow, \; t = 14^\circ,$$
$$l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}354, \; [\alpha]_j = 144^\circ{,}1 \searrow.$$
$$\alpha_j = 17^\circ{,}4 \searrow, \; t = 30^\circ,$$
$$l = 2, \; v = 5^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}354, \; [\alpha]_j = 122^\circ{,}8 \searrow.$$

La substance qui est comme la protéine de gélatine a un pouvoir rotatoire bien plus faible que celui de la gélatine, mais encore élevé et qui rappelle son origine, en ce qu'il varie avec la température; il diminue quand la température augmente.

[1] J'ai oublié de noter le dégagement d'hydrogène sulfuré.

IMPRIMERIE NATIONALE.

CHAPITRE DOUZIÈME.

LES ZYMASES.

Les zymases forment un groupe de matières non encore classées qui rappellent, dans l'ordre des temps, les noms de Payen et Henry, de Payen et Persoz, de Roville et Soubeyran, de Robiquet, de MM. Boutron et Fremy, de M. Bussy, de M. Mialhe et de Claude Bernard.

Ceci n'est pas un mémoire sur les zymases : il viendra en son temps. Je veux seulement montrer comment, par leurs pouvoirs rotatoires, elles se rattachent aux matières albuminoïdes précédemment étudiées. Je n'y ai pas introduit la zymase du suc gastrique, parce que l'on ne sait encore rien de précis sur son identité.

I. La diastase. — On a vainement essayé de déterminer, par l'analyse, la nature distincte de cette zymase. On sait seulement que c'est une matière azotée, plus ou moins voisine des matières albuminoïdes. J'ai pensé que, par les pouvoirs rotatoires, on arriverait à spécifier les zymases autrement que par leur fonction.

A. L'infusion d'orge germée des brasseurs a été précipitée par l'alcool, sans préalablement coaguler l'albumine par la chaleur. Le précipité essoré a été repris par l'eau pour séparer l'albumine coagulée devenue insoluble. La nouvelle solution, reprécipitée par l'alcool, fournit un produit presque totalement soluble dans l'eau. Le nouveau précipité, à peu près blanc, donne pourtant une solution colorée; il a fallu étendre d'eau pour observer. Dessiccation à 110° :

$$a.\quad \alpha_j = 3^\circ{,}25 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}076,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 106^\circ{,}9 \nwarrow.$$

La solution, avec cette concentration, ne coagule pas par la chaleur, elle louchit seulement et ne réduit pas le réactif cupro-potassique. Mais si l'on dessèche à 100°, le résidu, repris par l'eau, n'est plus que partiellement soluble. La partie soluble, sèche, répand, à l'incinération, l'odeur de pain grillé; la partie insoluble, l'odeur de corne brûlée.

b. La solution qui a fourni le pouvoir rotatoire *a* a été reprécipitée par l'alcool. Le précipité redissous, la solution passée sur un peu de charbon animal a donné :

$$\alpha_j = 4^{\circ},6 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},225, \text{ cendres } 0^{gr},004, \; [\alpha]_j = 102^{\circ} \searrow.$$

La dessiccation de ce produit, même à 110°, donne un résidu en écailles qui est encore en partie soluble dans l'eau.

Remarque. — J'avais espéré obtenir la diastase pure en opérant la précipitation chimique de la matière active. La solution qui a fourni le pouvoir rotatoire *b* a été précipitée par le sous-acétate de plomb; il s'est formé un léger précipité, qui a été séparé; la nouvelle liqueur a été précipitée par le sous-acétate ammoniacal. Le précipité bien lavé a été décomposé par l'acide carbonique. La solution obtenue ne peut être séparée de l'excès de plomb que par l'acide sulfurique (l'hydrogène sulfuré donne une liqueur brune). L'opération étant terminée, la solution contient fort peu de matière organique, et cette matière, bien que possédant encore la propriété de fluidifier l'empois, est fort peu active.

B. L'infusion de 1200 grammes d'orge germée (maltée) est traitée comme pour A. Le produit reprécipité, au lieu d'être floconneux, s'agglomère. Après avoir été essoré, il est repris par l'eau; il y a un léger résidu insoluble. La solution ne réduit pas le réactif cupro-potassique, preuve qu'elle ne contient ni glucose, ni dextrine.

Produit de première reprécipitation. — Deux déterminations ont donné :

$$c.\quad \alpha_j = 8^\circ,47 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},167,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 126^\circ,8 \searrow.$$

$$d.\quad \alpha_j = 6^\circ,51 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},129,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 126^\circ,2 \searrow.$$

La solution donnait un léger coagulum à l'ébullition. Elle a été précipitée une seconde fois par l'alcool. Le précipité s'agglomère comme la première fois. Essoré, tout se dissout dans l'eau.

Produit de seconde reprécipitation.

$$e.\quad \alpha_j = 4^\circ,5 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},093,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 121^\circ \searrow.$$

La solution coagule encore légèrement à l'ébullition. Elle est reprécipitée une troisième fois; mais la nouvelle solution a tout à coup bruni, et n'a pas pu être observée.

La solution qui a fourni le pouvoir rotatoire *e* a été portée à l'ébullition; la liqueur filtrée, séparée du léger coagulum, à peine colorée, a donné :

$$f.\quad \alpha_j = 5^\circ,43 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},109,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 124^\circ,5 \searrow.$$

Remarque. — La quantité de diastase diminue à mesure qu'on la reprécipite. J'ai distillé les liqueurs alcooliques de la seconde précipitation et évaporé le résidu à une douce chaleur. Ce résidu, desséché, est gommeux; il a été dissous dans l'eau. Trouvé :

$$g.\quad \alpha_j = 5^\circ,43 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},13,\ \text{cendres}\ 0^{gr},001,\ [\alpha]_j = 104^\circ \searrow.$$

C. Dans les opérations précédentes, l'infusion d'orge germée était précipitée par l'alcool, sans préalablement coaguler l'albumine à 70°, comme Payen l'a recommandé. J'ai cherché quelle pouvait être l'influence de cette coagulation sur le pouvoir rotatoire de la diastase.

L'opération a été faite sur 5 kilogrammes d'orge germée (maltée), qui avait été mise à infuser avec de l'eau à 35° cent. pendant trois heures, et exprimée à la presse. On a fait trois parts égales de l'infusion filtrée.

1° La solution a été directement précipitée par l'alcool (3 vol. à 90° cent.). Le précipité essoré, repris par l'eau, a fourni une solution qu'il a fallu étendre pour l'observer, car elle était trop colorée. Trouvé :

$$h.\ \alpha_j = 2°{,}02 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}0495,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}0005,\ [\alpha]_j = 102° \searrow.$$

2° La solution a été chauffée de 70° à 75° cent. au bain-marie pour coaguler; laissé refroidir et, sans séparer le coagulum, ajouté 3 volumes d'alcool à 90 cent. Le précipité essoré a fourni une solution qui a donné (dans ce qui suit, p est inscrit cendres déduites) :

$$i.\ \alpha_j = 2°{,}7 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}059,\ [\alpha]_j = 114°{,}4 \searrow.$$

3° Après la coagulation, comme pour 2°, la solution a été filtrée avant de précipiter par 3 volumes d'alcool à 90° cent. Le précipité essoré dissous a donné :

$$j.\ \alpha_j = 3°{,}14 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}075,\ [\alpha]_j = 104°{,}6 \searrow.$$

La manière de procéder a donc peu d'influence sur la grandeur du pouvoir rotatoire et, j'ajoute, sur la quantitité de diastase.

La solution i a été portée à l'ébullition; elle se trouble légèrement.

Filtré et trouvé :

$$k.\ \alpha_j = 2^\circ{,}92 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}064,\ [\alpha]_j = 114^\circ{,}1 \searrow.$$

Aucune de ces solutions ne réduisait le réactif cupro-potassique.

D. Au lieu d'employer l'orge germée maltée, on l'a prise au sortir du germoir, ayant toutes ses radicelles. Elle a été pilée, délayée dans l'eau et mise à la presse. On laisse déposer les liqueurs; elles sont alors faciles à filtrer. On précipite par la quantité suffisante d'alcool, on recueille et lave le précipité avec de l'alcool à 80° cent. Le précipité essoré, repris par l'eau [1], fournit une solution qui est reprécipitée. Le nouveau produit se dissout presque totalement dans l'eau. Trouvé :

$$l.\ \alpha_j = 3^\circ{,}7 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}156,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 118^\circ{,}6 \searrow.$$

$$\alpha_j = 4^\circ{,}7 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}10,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 117^\circ{,}5 \searrow.$$

La solution est portée à l'ébullition; elle louchit seulement et il n'est pas possible de l'obtenir limpide. Elle est évaporée à siccité; le résidu, repris par l'eau, ne fournit une solution limpide que si l'on y ajoute un peu d'alcool. Trouvé :

$$m.\ \alpha_j = 3^\circ{,}2 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}129,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 124^\circ \searrow.$$

Ces solutions ne réduisent pas le réactif cupro-potassique.

La quantité de diastase fournie par ce procédé est aussi peu abondante que par l'autre : 1000 grammes d'orge germée fraîche

[1] La partie du précipité qui ne se redissout pas devient rapidement gris-noir à l'air.

n'ont produit que $2^{gr},3$ de diastase de première reprécipitation. Elle a été trouvée très active.

Remarque. — La diastase bouillie de cette expérience a présenté une propriété qui doit être vérifiée sur d'autres produits : la solution, assez concentrée, n'a pas donné de précipité par le réactif de Millon, et si l'on chauffe le mélange, il ne se colore pas en rouge. La diastase ne posséderait donc pas cette propriété des matières albuminoïdes. La même solution traitée par la potasse caustique dégage de l'ammoniaque en abondance. Voici encore deux déterminations de pouvoirs rotatoires de diastase.

Sans coagulation préalable par la chaleur :

$$n.\quad \alpha_j = 4^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}099,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 106^\circ{,}6 \searrow.$$

Après coagulation par la chaleur :

$$p.\quad \alpha_j = 4^\circ{,}22 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}10,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 105^\circ{,}5 \searrow.$$

En somme, quelle que soit la manière dont la diastase ait été préparée, son pouvoir rotatoire n'est pas inférieur a — 102°, ni supérieur à — 127°. C'est là un caractère important, qui la distingue d'autres substances qui possèdent la même spécialité d'action et même une aussi grande activité.

Cependant, une fois, il m'est arrivé d'obtenir une diastase d'un pouvoir rotatoire notablement plus petit. Le malt avait été traité par l'eau froide, et la masse exprimée à la presse. Le précipité par l'alcool avait été redissous et reprécipité; le produit était presque totalement soluble dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}9 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}064,\ \text{cendres}\ 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 74^\circ{,}2 \searrow.$$

Ce résultat a paru surprenant. La solution a été reprécipitée par l'alcool en fractionnant. Le premier précipité est plus coloré que le second. On les a successivement observés.

Le premier a donné (la matière est presque totalement soluble) :

$$\alpha_j = 1°,5 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},067, \text{ cendres } 0^{gr},005, \ [\alpha]_j = 56° \searrow.$$

Le second a donné (le produit est totalement soluble) :

$$\alpha_j = 4°,11 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},102, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha] = 100°,7 \searrow.$$

Aucune des deux solutions ne coagule par la chaleur. Les deux produits fluidifient l'empois; mais, toutes choses égales d'ailleurs, le second a paru plus actif que le premier. Ce qui confirme que la vraie diastase est celle qui possède le plus grand pouvoir rotatoire.

Remarque. — Les auteurs admettent que la diastase est coagulable par la chaleur; ils expliquent ainsi comment il se fait qu'elle devient inactive quand elle a été chauffée à une température voisine de l'ébullition. Il est évident, d'après ce que nous avons vu, que c'est là une opinion sans fondement, puisque la chaleur ne coagule pas les solutions de diastase pure, et que la substance qui a subi l'action d'une température de 100° a conservé le même pouvoir rotatoire initial.

Dans le mémoire sur les zymases, j'étudierai d'autres particularités de l'histoire de la diastase, son origine, ainsi que la zymase de l'orge non germée.

II. Diastase salivaire *ou* sialozymase. — Leuchs a découvert la propriété de saccharifier l'empois de fécule que possède la salive humaine. M. Mialhe a montré que cette propriété était due à un principe particulier, qu'il a nommé *diastase salivaire.* Auparavant

Berzélius avait désigné sous le nom de *ptyaline* la matière albuminoïde coagulée de la salive. Je réserve pour le mémoire général sur les zymases la question de l'origine de la sialozymase.

J'ai préparé la sialozymase par le procédé général. Environ 300 grammes de salive buccale[1] filtrée, nommée salive mixte, sont traités par l'alcool à 94° cent., autant qu'il en a fallu pour tout précipiter. Le précipité, peu abondant, est lavé sur le filtre avec un peu d'alcool plus faible, essoré, puis repris par le moins d'eau possible. On obtient ainsi 15cc d'une solution absolument incolore. Trouvé :

$$\alpha_j = 0°,88 \curvearrowleft, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},0775, \text{ cendres } 0^{gr},014, \; [\alpha]_j = 56°,8 \curvearrowleft.$$

Une autre opération, dans les mêmes conditions, a donné :

$$\alpha_j = 0°,79 \curvearrowleft, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},035, \text{ cendres } 0^{gr},003, \; [\alpha]_j = 56°,4 \curvearrowleft.$$

La quantité de sialozymase par 1000cc de salive est de 0gr,4 à 0gr,5.

Cette sialozymase était extrêmement active, bien plus que la diastase, à poids égal. Je reviendrai sur ce sujet dans le mémoire général sur les zymases et dans un mémoire sur la fécule.

La solution de sialozymase, avec la concentration indiquée, est coagulable par la chaleur; la matière répand, à l'incinération, l'odeur de corne brûlée. Les cendres qu'elle laisse ainsi sont, fondues, légèrement déliquescentes et alcalines.

J'ai essayé de déterminer le pouvoir rotatoire de la matière albuminoïde insoluble de la salive, qui reste sur le filtre; il ne peut pas être directement obtenu, car la matière est mêlée à une grande quantité de composés minéraux. Je l'ai dissoute dans la potasse

[1] La salive est recueillie sans autre addition dans la bouche qu'un peu d'eau distillée. Les filtrations étant longues, on *phéniquait* ou l'on *créosotait*.

IMPRIMERIE NATIONALE.

très étendue; filtré pour séparer les matières minérales insolubles; aussitôt précipité par l'acide acétique, en ajoutant de l'alcool. Le précipité recueilli, bien lavé, essoré, est dissous dans l'acide acétique.

Trouvé, après destruction de la combinaison acétique, etc. :

$$\alpha_j = 0°,56 \searrow, \ l = 2, \ v = 20^{cc},$$

$$p = 0^{gr},09, \text{ cendres } 0^{gr},002, \ [\alpha]_j = 62°,2 \searrow.$$

Les pouvoirs rotatoires qui précèdent sont quelque peu incertains, à cause de l'abondance des cendres; mais nous savons dans quelles limites les matières minérales peuvent influer sur les nombres qui les expriment. Il reste donc acquis que la diastase salivaire est fort distincte de la diastase par son pouvoir rotatoire.

III. PANCRÉAZYMASE. — C'est la matière que Claude Bernard a nommée *pancréatine,* mot qui prête à confusion et ne rappelle pas l'une des principales fonctions de la substance qu'il désigne. Je l'ai extraite du pancréas de bœuf. Par sa propriété si énergiquement saccharifiante de la fécule elle se rapproche le plus possible de la diastase, et il convient de l'étudier après la sialozymase.

La pancréazymase dont j'ai pris le pouvoir rotatoire était préparée comme ceci : le pancréas, bien lavé et infusé pendant quelques heures dans l'eau, est déchiré en le raclant avec un couteau; la pulpe délayée dans l'eau était passée par un linge fin, pour séparer le tissu fibreux. La bouillie, jetée sur un filtre, fournit une solution limpide, qui est précipitée par l'alcool. Le précipité égoutté, non essoré, fortement imprégné d'alcool, a été repris par l'eau de façon à ne pas tout redissoudre. La nouvelle solution, filtrée, a été additionnée d'alcool, et le nouveau précipité, essoré, s'est trouvé totalement et aisément soluble dans l'eau.

La solution obtenue est bien limpide et fort peu colorée; cependant on n'a pu prendre sa rotation qu'en solutions étendues et dans la flamme sodique alimentée par un vif courant d'air com-

primé. Trois déterminations ont donné, p déterminé à 140°, cendres déduites :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}134 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}152,\ [\alpha]_j = 35^\circ{,}1 \searrow,$$
$$\alpha_j = 2^\circ{,}134 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}153,\ [\alpha]_j = 34^\circ{,}9 \searrow,$$
$$\alpha_j = 1^\circ{,}5 \searrow,\quad l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr}{,}102,\ [\alpha]_j = 36^\circ{,}7 \searrow.$$

La matière restée sur le filtre a été à son tour reprise par l'eau; elle se dissout tout entière, sauf un léger résidu. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}26 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr}{,}307,\ [\alpha]_j = 36^\circ{,}8 \searrow.$$

Ces expériences tendent à prouver que la partie dissoute de la glande broyée, que l'alcool précipite, ne contient presque rien que de la pancréazymase.

La matière était très active; elle fluidifiait et saccharifiait presque instantanément l'empois de fécule.

La solution de pancréazymase ainsi obtenue colorait en rouge par le chlore.

Remarque. — Il convient de signaler un fait d'une grande importance : la diastase, la sialozymase et la pancréazymase, qui agissent si vivement sur la fécule, n'intervertissent pas le sucre de canne.

IV. Anthozymase. — Les pétales de plusieurs fleurs contiennent une substance qui est capable de saccharifier l'empois de fécule; à cet égard, elle mérite d'être placée à côté des trois zymases précédentes; mais elle s'en distingue en ce qu'elle est capable d'intervertir aussi le sucre de canne, ainsi que je l'ai déjà annoncé.

L'anthozymase dont j'ai pris le pouvoir rotatoire provenait des pétales de la fleur du *Robinia pseudo-acacia.* 2000 grammes de pétales, avec quelques étamines et pistils, sont pilés, et le suc exprimé à la presse. Le suc filtré est précipité par 3 volumes d'alcool

à 90° cent. Le précipité floconneux, recueilli sur un filtre, lavé avec de l'alcool à 85° cent., essoré, est repris par l'eau pour obtenir une solution aussi concentrée que possible. Immédiatement observée, elle a donné :

$$\alpha_j = 1°,3 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},088,\ \text{cendres } 0^{gr},012,\ [\alpha]_j = 36°,9 \searrow.$$

La solution est reprécipitée par l'alcool. Le précipité blanc, floconneux, que l'on obtient, essoré, est intégralement soluble dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 1°,5 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},095,\ \text{cendres } 0^{gr},005,\ [\alpha]_j = 39°,5 \searrow.$$

Les solutions d'anthozymase coagulent par la chaleur. Le rendement est fort minime; j'ai obtenu, avec cette masse de pétales, à peine assez de matière pour faire ces observations.

V. Synaptase *ou* amygdalozymase. — Pour la préparer, j'ai procédé selon la méthode que j'ai adoptée pour la recherche et l'étude des zymases en général, c'est-à-dire que j'ai proscrit systématiquement les réactions par des agents chimiques qui pouvaient en quelque chose modifier la matière qu'il s'agissait d'isoler.

Les liqueurs, dont on a séparé l'amandine par une précipitation exacte, sans excès d'acide acétique, ont été précipitées par l'alcool. Le précipité, lavé sur le filtre avec de l'alcool à 80° cent., est essoré et repris par l'eau; une partie se dissout. La nouvelle solution est reprécipitée par l'alcool; le précipité ne se forme bien que par l'addition d'une petite quantité d'une solution concentrée d'acétate de soude. Le précipité recueilli est encore lavé à l'alcool à 80° cent. et essoré; il est totalement soluble dans l'eau froide; la solution a donné :

$$\alpha_j = 3°,8 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},154,\ \text{cendres } 0^{gr},016,\ [\alpha]_j = 61°,7 \searrow.$$

Le produit d'une autre préparation a donné :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}95 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}12,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}014,\ [\alpha]_j = 61^\circ{,}5 \searrow.$$

Les deux produits avaient été obtenus avec l'émulsion d'amandes douces additionnée d'éther.

Les suivants ont été préparés avec du tourteau d'amandes douces ou amères, en procédant d'ailleurs de la même manière. La matière est observée après deux reprécipitations par l'alcool.

a. D'amandes douces :

$$\alpha_j = 6^\circ \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}223,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}021,\ [\alpha]_j = 67^\circ{,}3 \searrow.$$

b. D'amandes amères :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}92 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}109,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}014,\ [\alpha] = 67^\circ \searrow.$$

Les cendres, abondantes dans tous ces produits, sont fondues comme du verre.

Les pouvoirs rotatoires précédents sont assez rapprochés pour que l'on puisse conclure à l'identité de la substance. Les solutions ont été réunies et très exactement précipitées par l'extrait de saturne. Le précipité, recueilli sur un filtre, est bien lavé à l'eau. Les eaux mères sont conservées.

Le précipité plombique, délayé dans l'eau, est soumis à l'action d'un courant d'acide carbonique prolongé.

a. La liqueur filtrée provenant de l'action de l'acide carbonique est précipitée par l'alcool. Le précipité floconneux, recueilli et essoré, est dissous dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}02 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}075,\ \text{cendres nulles},\ [\alpha]_j = 67^\circ{,}3 \searrow.$$

b. Les eaux mères, séparées du précipité plombique et concentrées, sont également traitées par l'acide carbonique. La liqueur filtrée est aussi précipitée par l'alcool. Le précipité est notable. Recueilli, lavé à l'alcool, essoré, dissous dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 1°,52 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},057,\ \text{cendres nulles},\ [\alpha]_j = 66°,7 \searrow.$$

Le pouvoir rotatoire indique que les deux solutions contiennent la même substance. Il n'y eut donc qu'une partie de la synaptase de précipitée par le sous-acétate de plomb, sans doute que celle qui est restée en dissolution a été redissoute, grâce à un excès de ce sel. Quoi qu'il en soit, les deux matières répandent, à l'incinération, l'odeur de corne brûlée; elles ne contiennent pas de cendres appréciables; leur solution coagule par la chaleur en flocons volumineux; elles précipitent par le réactif de Millon, et le mélange rougit quand on chauffe. Surtout, elles agissent vivement sur l'amygdaline; et il en a été de même avant le traitement par le sous-acétate de plomb [1].

Nous verrons, dans le mémoire sur les zymases, que la synaptase agit également sur l'empois d'amidon.

La facilité avec laquelle on peut se procurer la synaptase après la préparation de l'amandine m'a porté à rechercher si chacune des semences qui fournissent la légumine ne donnerait pas aussi une zymase.

VI. Zymase de pois. — En opérant comme pour la synaptase, après la séparation de la légumine, la précipitation par l'alcool fournit un produit soluble peu abondant, qui, reprécipité par l'al-

[1] Le précipité plombique, qui avait été traité par l'acide carbonique, a été de nouveau délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur incolore qui a été obtenue, convenablement concentrée, dévie faiblement à gauche, contient peu de matière organique non albuminoïde et beaucoup de cendres; cette matière est sans action sur l'amygdaline et sur l'empois.

cool, est presque totalement soluble dans l'eau. Le pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_j = 41^\circ \searrow$$

a besoin d'être contrôlé. Quoi qu'il en soit, $0^{gr},12$ de cette matière fluidifient 50 grammes d'empois au trentième, dans l'espace de quelques heures, à 40-50°; le lendemain, il y a réduction énergique du réactif cupro-potassique.

VII. Zymase de moutarde blanche. — On opère comme pour la zymase de pois. La reprécipitation par l'alcool ne s'obtient qu'après l'addition d'un peu d'acétate de soude. Le précipité, lavé à l'alcool, essoré, est totalement soluble dans l'eau. La solution dévie faiblement à gauche. Trouvé :

$$\alpha_j = 0^\circ,76 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},189,\ \text{cendres } 0^{gr},01,\ [\alpha]_j = 10^\circ \searrow.$$

La solution de cette zymase agit faiblement, lentement, mais nettement sur l'empois, qu'elle fluidifie.

La zymase de moutarde blanche agit aussi sur l'amygdaline, mais très lentement; l'odeur de l'hydrure de benzoïle ne se perçoit guère qu'après 24 à 36 heures.

VIII. Zymase de pois chiches. — Elle est peu abondante. Elle fluidifie l'empois, et la transformation peut aller jusqu'à la glucose.

IX. Zymase de noisette. — Elle est fort intéressante. Elle a été préparée comme les autres, et elle est presque aussi abondante que la synaptase dans les amandes. La matière, après deux reprécipitations par l'alcool, a donné :

$$\alpha_j = 1^\circ,85 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},077,\ \text{cendres } 0^{gr},005,\ [\alpha]_j = 60^\circ \searrow.$$

Ce pouvoir rotatoire est assez rapproché de celui de la synaptase.

Cette zymase agit moins vivement sur l'empois (qu'elle peut cependant saccharifier) que la synaptase; mais elle agit aussi vivement qu'elle sur l'amygdaline; déjà à froid, au bout de quelques secondes, on perçoit l'odeur de l'essence d'amandes amères.

X. Zythozymase. — C'est la zymase de la levure de bière. Je l'avais isolée peu de temps après la découverte de la fonction intervertissante des moisissures (1855).

Au moment où j'allais publier mes observations, paraissait la Note de M. Berthelot sur la matière intervertissante de l'infusion ou eau de levure.

Je n'en ai pas moins cru devoir poursuivre mon travail, lequel se rattachait à mes études sur les moisissures et sur les fermentations. C'est à propos de la découverte de cette matière et pour la nommer que j'ai formé le mot *zymase*, lequel par sa racine rappelle l'idée de ferment et, par sa terminaison *ase*, celle des corps dont la fonction est analogue à celle de la diastase, de la synaptase. La conception qu'a fait naître l'étude des moisissures de l'eau sucrée s'est développée successivement par la découverte de la zythozymase, qui s'y rattache directement par un lien logique, puis de l'anthozymase, de la néfrozymase, etc., qui la généralisent et la rattachent directement à la cause de leur production.

J'ai déjà publié plusieurs notes desquelles il résulte que la zythozymase est préformée dans la levure.

La zythozymase peut s'extraire de l'infusion de levure en la précipitant par l'alcool.

Le précipité essoré, après plusieurs redissolutions et reprécipitations, est complètement soluble dans l'eau.

La matière ainsi obtenue a donné :

$$\alpha_j = 6°,5 \nearrow, \ v = 3^{cc},$$

$$p = 0^{gr},151, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 64°,6 \nearrow.$$

Une autre opération a donné :

$$\alpha_j = 6^\circ{,}2 \nearrow, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}23, \text{ cendres } 0^{gr}{,}003, \quad [\alpha]_j = 67^\circ{,}4 \nearrow.$$

Le sens de la déviation mérite d'être noté.

La solution louchit sans coaguler à 100°. La matière, desséchée et blanche, peut être chauffée à 120°, sans perdre sa solubilité.

Elle agit vivement sur le sucre de canne; celui-ci à peine dissous dans une solution de zythozymase, la liqueur réduit énergiquement le réactif cupro-potassique.

Mais on obtient difficilement cette zymase avec un pouvoir rotatoire constant.

Une autre préparation a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}8 \nearrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}189, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \quad [\alpha]_j = 50^\circ{,}3 \nearrow.$$

La solution a été portée à l'ébullition. Séparé les légers flocons de matière coagulée et trouvé :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}17 \nearrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}156, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \quad [\alpha]_j = 50^\circ{,}8 \nearrow.$$

Enfin une autre opération a donné :

$$\alpha_j = 8^\circ{,}1 \nearrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}41, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \quad [\alpha]_j = 49^\circ{,}4 \nearrow.$$

J'ai fait toutes ces déterminations et beaucoup d'autres pour m'assurer que la matière est bien dextrogyre. La substance de la zythozymase, si elle est albuminoïde, offrirait le premier exemple d'une semblable matière déviant à droite le plan de polarisation de la lumière. Or cette matière, comme la diastase, développe l'odeur de pain grillé pendant l'incinération; sa solution précipite

par le réactif de Millon; le précipité disparaît dans un excès de réactif, et la solution rougit dès que l'on chauffe. Les mêmes phénomènes se produisent avec la matière bouillie comme avec celle qui ne l'a pas été. Ce qui démontre que la coloration n'est pas seulement causée par la partie qui se coagule, mais par la totalité.

En vue d'obenir la zythozymase telle qu'elle existe dans les globules avant l'excrétion en quelque sorte physiologique, la levure égouttée a été traitée par l'acétate de soude cristallisé. Il se fait une fluidification; les liqueurs filtrées et les eaux de lavage ont été traitées par le sous-acétate de plomb, et très exactement précipitées. La liqueur filtrée, séparée de ce précipité est traitée par l'extrait de saturne ammoniacal; le précipité obtenu a été bien lavé à l'eau, puis soumis à l'action d'un courant d'acide carbonique. La solution obtenue, dont on avait enlevé l'excès de plomb par l'acide sulfurique, très exactement, a été concentrée à l'étuve et précipitée par l'alcool; le précipité est floconneux d'abord, il s'agglomère ensuite; après lavage à l'alcool, il est totalement soluble dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}4 \nearrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}15, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \ [\alpha]_j = 41^\circ{,}1 \nearrow.$$

La matière ainsi obtenue agit vivement sur le sucre de canne pour l'intervertir; la solution, bouillie ou non, précipite et se colore en rouge par le réactif de Millon; elle ne précipite pas le réactif cupro-potassique et, en chauffant, la coloration violette que ce réactif produit avec les matières albuminoïdes se développe.

La même matière, douée de la même activité intervertissante sur le sucre de canne, existe dans les produits fixes de la fermentation alcoolique par la levure de bière. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}25 \nearrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}129, \text{ cendres } 0^{gr}{,}007, \ [\alpha]_j = 43^\circ{,}6 \nearrow.$$

Sur quoi je reviendrai dans mon mémoire sur la levure de bière.

Jusqu'à nouvel ordre, on peut admettre que la zythozymase est une substance dextrogyre de même nature que les matières albuminoïdes. Cela, toutefois, ne sera définitivement acquis et démontré que par l'analyse élémentaire. En attendant, je considère comme zythozymase pure la substance dont le pouvoir rotatoire est $+41°$.

CHAPITRE TREIZIÈME.

OXYDATION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES PAR L'HYPERMANGANATE DE POTASSE.

« Le savant professeur de physiologie de la faculté de médecine de Strasbourg nous fit un jour une lumineuse leçon sur la théorie de la respiration. Il nous montra, entre autres, combien nos connaissances touchant la transformation des matières albuminoïdes dans l'organisme sont incomplètes, et combien est grande notre ignorance sur l'origine de la plupart des principes azotés qui prennent naissance dans l'intimité de nos tissus. Frappé de cette observation et sans me faire illusion sur les nombreuses difficultés que présenterait un travail de ce genre, je crus cependant devoir mettre la main à l'œuvre et chercher à soulever un coin du voile qui nous dérobe les mystérieux procédés employés par la nature pour arriver, avec une si faible dépense de force, à l'étonnante variété de ses productions même les plus simples, comme l'urée, etc... »

C'est là le début de la thèse dont j'ai parlé en commençant l'introduction de ce mémoire. Il dit clairement quel but je poursuivais en 1856.

C'est à la suite de la leçon de Küss, que je viens de rappeler, où cet éminent physiologiste avait insisté sur ce que l'on ne savait pas si l'urée était le résultat de l'oxydation des matières azotées de l'organisme, plutôt qu'un produit de transformation quelconque de ces matières, que j'ai conçu l'idée et le plan de la méthode qui devait me conduire à la production de l'urée par l'oxydation méthodique des matières albuminoïdes. Ce n'est pas que le sens dans lequel le problème serait résolu n'eût déjà été indiqué par M. Dumas, mais la réalisation expérimentale dans le laboratoire manquait. La méthode devait consister, imitant en cela ce qui doit se passer dans le sang, qui est à réaction alcaline, à oxyder les ma-

tières albuminoïdes dans un milieu alcalin devant rester alcalin. J'ai choisi comme agent d'oxydation l'hypermanganate de potasse, lequel en perdant une partie de son oxygène devait se transformer en bioxyde de manganèse, facile à éliminer, et fournir la potasse nécessaire à l'alcalinisation du milieu. Mais comme il pouvait arriver que la quantité de potasse devînt trop grande et détruisît l'urée, je diminuais l'alcalinité des liqueurs en les saturant incomplètement par l'acide sulfurique. J'obtins ainsi de l'urée avec plusieurs matières albuminoïdes.

J'ai bien montré, dans ma thèse, comment M. Dumas avait considéré le problème d'un point de vue si élevé, que tout travail dans le même ordre d'idées devait nécessairement aboutir aux mêmes conclusions que les siennes, en ce qui touche le résultat final, mais je n'avais pas pris garde à un passage de deux lignes du mémoire de MM. Dumas et Cahours, que voici :

« Quand l'albumine ou la caséine se convertissent en urée, elles passent sans doute par divers intermédiaires [1]. »

Or il est constant qu'avant l'oxydation complète par l'hypermanganate de potasse, et tandis que l'urée apparaît, les matières albuminoïdes passent, en effet, par divers intermédiaires, dont quelques-uns sont évidemment albuminoïdes de constitution et qui, comme il sera démontré, s'oxydent à leur tour en formant l'urée. C'est ce qui me faisait dire que, dans l'organisme, les oxydations s'opèrent avec dédoublement, sont *des dédoublements par suite d'oxydation.*

J'avais fait voir que le blanc d'œuf, l'albumine du sérum, la fibrine du sang et le gluten produisent de l'urée quand on les oxyde par l'hypermanganate de potasse; depuis, j'ai obtenu l'urée en oxydant, par le même moyen, la matière colorante rouge du sang, la musculine, la caséine, la protéine de l'albumine du blanc d'œuf, les granulations moléculaires du jaune d'œuf et la gélatine. Mais avant d'exposer ces résultats et les nouvelles observations qu'il m'a

(1) *Annales de chim. et de phys.* (3), t. VI, p. 446.

été donné de faire, il n'est pas superflu de raconter en peu de mots l'état de la question depuis la publication de la thèse.

M. Dumas, que j'avais prié de la présenter à l'Académie, me fit l'honneur d'accéder à mon désir. L'illustre savant l'a fait en des termes qui commandent l'attention, témoignent de sa générosité et signalent la difficulté vaincue. Le fait mis ainsi en lumière par M. Dumas frappa tout le monde par son importance. Aussitôt, un chimiste allemand, M. Staedeler, répète l'expérience; il échoue et publie son insuccès; et dans quel langage ! « Le fait, disait-il, était d'un si grand intérêt, et pour moi, qui m'étais à plusieurs reprises occupé de cette formation artificielle de l'urée, si inattendu, que je me mis à répéter les expériences de Béchamp. » Selon ce chimiste, j'avais pris l'acide benzoïque pour du nitrate ou de l'oxalate d'urée. Et comme j'avais insisté sur les caractères du corps que j'avais isolé, en disant qu'il dégageait, par l'acide nitreux, l'acide carbonique et l'azote, dans le rapport voulu par l'urée, etc., M. Staedeler osa écrire que c'était seulement pour *l'enjolivement* (Ausschmückung) du travail que j'avais parlé des caractères de l'urée. Mais quel sentiment de l'honneur avait donc M. Staedeler? On ne répond pas à un pareil langage. Mais trois ans après environ, à la suite de nouvelles observations se rattachant à mes recherches sur l'albumine, à l'occasion desquelles j'ai pris le pouvoir rotatoire du blanc d'œuf, j'ai maintenu le fait [1]. En 1870, c'était au mois de mai, je précise les conditions du succès [2]. On répète l'expérience et, toujours en Allemagne, on échoue encore. Et M. Kolbe, le détracteur acharné de Lavoisier, dans un langage qui lui est particulier, accentue cet échec. M. Kolbe, lui aussi, quelle idée se fait-il donc de l'honneur?

Un chimiste français confirme le fait; et c'est mû par un sentiment de patriotisme indigné que M. Ritter se décide à publier qu'il a réussi où d'autres ont échoué. Le Bulletin de la Société

[1] *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVII, p. 291.

[2] *Comptes rendus,* 1er semestre 1870.

chimique de Paris[1] rapporte la communication de M. Ritter en ces termes : « M. Ritter a répété les expériences de M. Béchamp sur la transformation des matières albuminoïdes en urée. Il présente à la Société des cristaux d'urée, d'oxalate et d'azotate d'urée ainsi obtenus. C'est donc à tort que plusieurs chimistes allemands ont révoqué en doute les assertions de M. Béchamp. »

Enfin M. Ritter lui-même écrit : « Le Bulletin de la Société chimique de janvier 1871 renferme une note de M. O. Loew, qui annonce qu'il n'a pu réussir à transformer les matières albuminoïdes en urée, d'après le procédé de M. Béchamp. C'est contre cette assertion que je viens protester ici d'une manière formelle. Au mois de juillet 1870, j'ai répété les expériences de M. Béchamp avec de l'albumine, du sérum purifié, de la fibrine et du gluten[2]; j'ai fait sept expériences, et sept fois j'ai réussi; j'ai même obtenu avec le gluten des cristaux d'urée de plus d'un centimètre de long, que M. Caillot, professeur à la Faculté de Strasbourg, a fait voir au cours aux élèves en médecine. »

J'ai remercié publiquement M. Ritter de la façon généreuse dont il a parlé. Qu'il reçoive ici, de nouveau, l'expression de ma gratitude.

Et ce n'est pas sans étonnement que, dans un livre récent, à l'occasion de cette production de l'urée, on lit que « cette assertion n'a pas été confirmée; » après quoi le livre reproduit l'expérience négative de Staedeler et ajoute : « Plus récemment le fait annoncé par M. Béchamp a été confirmé par M. Ritter. MM. Loew et Tappeiner ont maintenu, au contraire, les conclusions négatives de Staedeler[3]. »

Ainsi, avant la confirmation par M. Ritter et après, des chimistes allemands ont vainement tenté de réaliser la réaction. Et (pourquoi ne l'avouerais-je pas?) il m'est arrivé aussi d'échouer, et cela en présence de M. Dumas, dans son laboratoire de la Sor-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVI, p. 5.
(2) Les matières sur lesquelles j'avais opéré dans ma thèse.
(3) *Traité de chimie biologique* de M. Würtz, p. 70 (1880)

bonne; je n'ai pas pu obtenir le nitrate d'urée cristallisé. L'illustre chimiste a passé outre et a conclu, sans doute, que l'expérience était délicate. C'est ainsi qu'agit un honnête homme qui se trouve, en pareille occurrence, en présence d'un autre honnête homme qui affirme; il suspend son jugement. Hélas! il n'est pas donné à tout le monde d'être grand, et d'avoir des pensers élevés! Oui, l'expérience est délicate, et elle peut ne pas réussir, même entre des mains exercées. Mais est-ce que tout le monde est capable dans n'importe quel moment de tirer une étincelle d'une machine électrique? Le phénomène en est-il moins réel et réalisable pour qui sait réunir et réunit toutes les conditions du succès?

Quoi qu'il en soit, M. P. Schutzenberger a tenu le fait pour vrai (il l'a reconnu au congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, à Nantes), et il s'y est appuyé pour interpréter ses expériences concernant l'action de la baryte sur l'albumine.

C'est à cause de ces contestations, malgré la confirmation de M. Ritter, que j'ai sollicité l'honneur de répéter l'expérience devant une commission de l'Académie des sciences.

De l'urée et des produits formés dans l'action de l'hypermanganate de potasse sur plusieurs albuminoïdes et sur la matière colorante des globules rouges du sang. — J'ai soutenu avec insistance, dans ma thèse, en me fondant sur des expériences, que l'hypermanganate de potasse agissait très peu sur l'urée en dissolution aqueuse assez étendue, à froid, mais que, à 80° ou 100°, il se dégageait un peu d'azote et se formait du carbonate d'ammoniaque; que, en présence de l'acide sulfurique en léger excès, l'hypermanganate transformait l'urée, avec dégagement d'azote et d'acide carbonique, en sulfate d'ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2 + Mn^2O^7 = 2\,CO^2 + Az + AzH^4O + 2\,MnO^2.$$

Cette réaction, lente à froid, est plus vive à chaud. C'est pour cela que, indépendamment du point de vue théorique, j'ai conclu

qu'il fallait opérer dans un milieu alcalin ou neutre. Pour activer la réaction, je saturais l'alcalinité, à mesure que la réaction avançait, par une addition ménagée d'acide sulfurique, de façon à maintenir la liqueur constamment alcaline. Enfin, l'opération terminée, pour éviter l'inconvénient d'évaporer la solution complexe contenant l'urée dans un milieu alcalin, je saturais exactement la liqueur par l'acide sulfurique étendu, et c'est le produit ainsi évaporé qu'on reprenait par l'alcool pour en extraire l'urée. Toutes ces manipulations sont, non pas délicates, mais difficiles à réaliser très exactement. A cause de tant d'influences destructives de l'urée, il est clair que l'on n'isole jamais qu'une partie de celle qui est produite. Dans la thèse je constate, en effet, qu'outre l'urée il y a du sulfate d'ammoniaque. C'est aussi pour éviter l'action nuisible de l'hypermanganate que je n'employais que les 3/4 de la quantité théoriquement nécessaire. J'ai reconnu ensuite qu'il valait encore mieux ne pas saturer l'alcalinité provenant de la réduction de l'hypermanganate, et qu'il y avait moins de danger de destruction de l'urée dans une liqueur alcaline (par un carbonate) que dans une liqueur neutre ou pouvant accidentellement devenir acide. Enfin, j'ai reconnu qu'il se formait de l'acide oxalique, et que, dans le cas de la saturation des liqueurs par l'acide sulfurique, on pouvait déterminer la formation de l'oxalate d'urée, que l'alcool n'enlèverait pas au mélange.

Je dois encore faire observer que, dans la thèse, je dis que je n'ai constaté la formation d'aucun des principes odorants que produisent les autres procédés d'oxydation, et qu'il ne se forme ni acide acétique, ni acide valérique, etc. C'était une erreur; si ces acides m'ont échappé, c'est que j'opérais sur trop peu de matière. J'y signale, après la séparation de l'urée, parmi les produits fixes à réaction acide qui sont précipitables par l'azotate de plomb et par le nitrate de bioxyde de mercure, et qu'on extrait de ces précipités par l'hydrogène sulfuré, la formation de lamelles cristallines; plus tard j'ai reconnu que ces lamelles sont de l'acide benzoïque. Enfin, j'ai noté que, si l'hypermanganate est ajouté peu à

IMPRIMERIE NATIONALE.

peu et en quantité insuffisante, la liqueur filtrée et décolorée, étant saturée par l'acide sulfurique, laissait précipiter une matière d'apparence albumineuse [1].

Le procédé que je vais décrire est, sauf les particularités de détail qui ressortent de la thèse, le même que j'ai appliqué en 1856.

L'expérience que je vais rapporter est destinée non seulement à décrire la production et l'extraction de l'urée, mais à déterminer quelques produits qui accompagnent sa formation.

I. Oxydation de la matière colorante rouge du sang. — Je vais rapporter l'expérience dans le détail, en n'ayant d'abord en vue que la production de l'urée. Par exemple, 100 grammes de matière colorante rouge coagulée, sèche, sont délayés dans 1200^{cc} d'eau et laissés s'hydrater pendant 24 heures. Dans le mélange tiède, ajouté peu à peu 500 grammes d'hypermanganate de potasse en solution chaude concentrée. Dans l'espace de deux heures on a introduit 400 grammes d'hypermanganate; la décoloration des 200 premiers grammes est assez rapide, et la température s'élève d'elle-même; elle croîtrait jusqu'à l'ébullition si l'on ajoutait trop d'hypermanganate à la fois, et le liquide déborderait si le vase n'était pas assez grand. A mesure que l'oxydation avance, la décoloration se ralentit, et il faut chauffer sans que le mélange atteigne 80° [2]. La décoloration étant obtenue (ce que l'on reconnaît en délayant un peu du mélange dans l'eau et laissant déposer le bioxyde de manganèse), ce qui n'a lieu pour ces quantités qu'après quelques heures, on jette le tout sur plusieurs filtres, car le bioxyde de manganèse occupe un grand volume, et on lave à l'eau. Pour les

[1] Voir, pour ces détails, *Thèse*, p. 43 et 44.

[2] A un moment donné, et cela a lieu pour toutes les matières albuminoïdes, le mélange se prend en masse pour se liquéfier ensuite. Si l'on traite la solution d'hémoglobine elle-même sans la coaguler, ou une solution d'albumine, elle se prend en gelée dès la première impression de l'hypermanganate, même si l'on commence l'opération à froid.

quantités employées, le produit de la réaction et les eaux de lavage mesuraient 5000^{cc}.

Supposons que, pour extraire et doser l'urée, on emploie une partie de cette solution. Elle est franchement alcaline. On y ajoute de l'extrait de saturne aussi longtemps qu'il s'y forme un précipité, et très exactement. Le précipité, très abondant, est séparé et bien lavé sur filtre. Les liqueurs filtrées et les eaux de lavage réunies sont traitées par la quantité nécessaire de carbonate de soude pour précipiter, à l'état de carbonate, le plomb qui est resté dans la liqueur [1]. Une nouvelle filtration ayant éloigné le carbonate de plomb, les nouvelles liqueurs sont traitées par une solution de nitrate de bioxyde de mercure, aussi peu acide que possible. Il se forme ainsi un précipité volumineux, et la liqueur devient acide; on la sature au fur et à mesure par une solution de carbonate de soude, et l'on continue l'addition du sel mercuriel. On continue ainsi jusqu'à ce que le précipité formé, qui était blanc, devienne franchement jaune : c'est l'indice de la fin de la précipitation. Il est indispensable de ne cesser l'addition du nitrate mercuriel et la saturation par le carbonate de soude que lorsque les liqueurs éclaircies précipitent franchement en jaune: c'est dans les derniers précipités qu'il y a le plus d'urée. Le précipité mercurique est recueilli sur des filtres et bien complètement lavé à l'eau distillée; après quoi, délayé dans l'eau, il est décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré, *bien complètement*. Il importe qu'il en soit ainsi. La sulfure de mercure éliminé par filtration est abondamment lavé à l'eau distillée; les liqueurs qui sont à réaction franchement acide sont saturées par du carbonate de baryte très exempt d'alcali, en chauffant doucement au bain-marie. Une nouvelle filtration séparera le carbonate de baryte qui a été ajouté en léger excès, et les liqueurs seront mises à concentrer au bain-marie, dans plusieurs capsules, pour abréger la durée de l'évaporation.

[1] Dans la Note des *Comptes rendus* (t. LXX, p. 866), j'élimine le plomb par l'hydrogène sulfuré : c'est plus pénible.

Sur la fin, toutes les liqueurs sont réunies dans une même capsule et l'évaporation poussée jusqu'en consistance sirupeuse dans une étuve à 50-60°. Lorsque la masse refroidie a acquis la consistance du miel, elle est reprise par l'alcool très fort, au moins 96° cent., pour l'épuiser bien complètement. Il faut s'aider du pilon et d'une douce chaleur. La matière devient ainsi pulvérisable et peut être jetée sur un filtre, où l'on achève de la laver avec le même alcool. Les liqueurs alcooliques sont distillées; mais il vaut mieux évaporer à l'étuve. Quelquefois, quand l'opération a très bien marché, la solution concentrée fournit directement des cristaux d'urée. Quoi qu'il en soit, la matière, étant très concentrée par un séjour prolongé sur l'acide sulfurique, est encore une fois reprise par l'alcool presque absolu, ce qui sépare encore un peu de produit insoluble (barytique). Que la nouvelle solution alcoolique ait cristallisé ou non, l'alcool étant absolument évaporé (il est utile de faire intervenir le vide), on ajoute de l'acide nitrique bien exempt d'acide nitreux, jusqu'à ce que le mélange ait laissé former les cristaux de nitrate d'urée. Ce sel cristallise au sein d'un liquide plus ou moins épais. Le mélange est abandonné, sous une cloche, sur l'acide sulfurique, pour que la cristallisation s'achève. Enfin la masse cristalline est mise sur un entonnoir exposé à l'air : l'humidité liquéfie ce qui n'est pas nitrate d'urée; celui-ci étant lavé à l'éther, pour le débarrasser d'une matière qui l'imprègne, on le fait recristalliser dans l'eau [1]. Ce nitrate d'urée a toute l'apparence de celui que l'on extrait de l'urine. On ne l'obtient complètement blanc qu'après une décoloration au charbon animal. Je n'insiste pas autrement sur ses caractères, ni sur l'urée qu'on en peut extraire. Mais je dois dire que, même dans les cas où l'on ne parvient pas à faire cristalliser le nitrate d'urée, les liqueurs du traitement pour urée n'en donnent pas moins, avec le réactif de

[1] Les matières déliquescentes qui sont séparées du nitrate d'urée, abandonnées sur l'acide sulfurique, peuvent encore fournir des cristaux de ce nitrate mêlés de cristaux incolores, en longs prismes aplatis, extrêmement déliquescents, de nitrate d'ammoniaque.

Millon, la réaction la plus caractéristique de cette substance : le dégagement d'azote et d'acide carbonique.

Des acides volatils de la réaction. — Il faut consacrer une partie notable des liqueurs alcalines de la réaction à cette recherche, si l'on veut y déceler, outre l'acide carbonique, les acides gras de la série formique et l'acide benzoïque. La façon la plus simple pour y parvenir consiste à doser d'abord l'acide carbonique par les procédés connus, puis à sursaturer la liqueur par l'acide oxalique très pur et à la distiller à siccité. On parvient aisément, en reversant de l'eau sur le résidu, et en distillant encore, à expulser tout ce qui est volatilisable. Les liquides de la distillation sont à réaction acide; ils sont saturés par la soude et évaporés. Le produit de la concentration étant ramené à un petit volume, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu de cinq fois son poids d'eau; aussitôt l'acide benzoïque s'en sépare à l'état cristallisé. La liqueur, séparée des cristaux d'acide benzoïque, redistillée, fournit l'acide acétique et un peu d'un acide à odeur butyrique ou valérique. Voici un exemple de dosage de ces divers produits pour 100 grammes de matière :

Acide carbonique	$35^{gr},00$
Acides exprimés en acide acétique	4 ,70
Acide benzoïque	1 ,65
Nitrate d'urée	3 ,70

Je ne donne ces dosages qu'à titre de renseignement. Il faudra des déterminations plus nombreuses et plus précises pour exprimer la réaction et la réalité expérimentale. La quantité d'urée obtenue est loin de représenter celle que la théorie prévoit; une grande quantité d'azote se trouve à l'état de carbonate d'ammoniaque dans les liqueurs. Pourtant ces dosages, si approximatifs qu'on veuille les considérer, font bien voir qu'une partie de l'oxygène a dû être employée pour faire de l'eau, puisque, 500 grammes d'hypermanganate fournissant 76 grammes d'oxygène, on en trouve

seulement $25^{gr},5$ à l'état d'acide carbonique. La différence est trop grande, même quand on tient compte de celui qui a été employé pour la formation des autres produits.

Quant à la matière organique qui est restée combinée à l'oxyde de plomb et à la baryte, il en sera question plus loin.

Remarque générale, applicable à toutes les matières albuminoïdes. La meilleure proportion d'hypermanganate, quand il s'agit du rendement en urée, est d'une partie de matière albuminoïde pour cinq du sel oxydant. Lorsque la quantité est plus forte, la réduction exige plus de temps, et la chance de perte d'urée se trouve augmentée. En outre, quand on veut opérer sur une plus grande quantité de matière, il faut fractionner et n'en employer que 40 à 50 grammes à la fois. Pour 40 grammes, en chauffant à 60-80°, dès que la première phase est passée, la décoloration peut être obtenue dans une heure à cinq quarts d'heure. Lorsque la température s'élève trop pendant la première phase, c'est-à-dire en présence d'une grande masse d'hypermanganate, le rendement diminue et peut devenir nul.

En outre, il ne faut pas conclure de ce qui précède que l'urée obtenue pour une quantité donnée de matière albuminoïde, dans les conditions indiquées, représente toute celle que cette masse peut donner; non, elle n'est relative qu'à la quantité d'hypermanganate consommé, car la matière combinée soit à l'oxyde de plomb, soit à la baryte, peut à son tour fournir de l'urée par l'oxydation dans les mêmes conditions.

Enfin la nature des produits peut encore varier, bien qu'il se produise toujours de l'urée, avec la diminution ou l'augmentation de l'hypermanganate.

Examinons d'abord le cas où la quantité d'hypermanganate est diminuée.

Sur la matière d'apparence albuminoïde que l'acide sulfurique précipite des solutions de matière colorante rouge oxydée par petite quantité

d'hypermanganate. — Lorsque la quantité d'hypermanganate est deux fois supérieure ou seulement égale à celle de la matière colorante rouge du sang, toutes les autres circonstances étant les mêmes, on obtient des solutions jaunes, qui, traitées par l'acide sulfurique étendu, avec précaution, dégagent d'abord l'acide carbonique; la neutralité complète peut être atteinte et même la liqueur rendue légèrement acide, sans que rien se précipite; mais si l'on ajoute alors un léger excès d'acide, il se forme un précipité floconneux, souvent très abondant, blanc ou un peu jaunâtre [1].

Examinons quelques-uns des produits que j'ai obtenus en faisant varier l'hypermanganate.

Les précipités sont solubles dans le carbonate de soude et dans le carbonate d'ammoniaque; l'acide acétique les précipite de ces solutions, sous la forme de flocons, qui, recueillis et lavés sur le filtre, s'y réunissent en une masse qui affecte l'apparence d'une gelée de silice ou d'alumine. La matière laisse fort peu de cendres et, pendant l'incinération, répand l'odeur de corne brûlée d'une façon particulière. Les cendres ne contiennent pas de fer.

J'ai pris les pouvoirs rotatoires de plusieurs de ces produits, en solution dans le carbonate de soude ou d'ammoniaque. Il faut très peu de ces sels pour opérer la dissolution, et l'on peut observer qu'en en employant la quantité strictement nécessaire, la solution rougit très nettement le papier de tournesol sensible.

1. *Produit obtenu dans un traitement par parties égales d'hypermanganate et de matière colorante rouge.* — Solution dans le carbonate d'ammoniaque; elle est jaune pâle. Dessiccation à 120° :

$$\alpha_j = 11°,34 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},332, \text{ cendres } 0^{gr},006, \quad [\alpha]_j = 85°,3 \searrow.$$

La matière encore humide ne se dissout pas dans l'acide acé-

[1] La solution séparée de ce précipité est traitée par le procédé général, pour en extraire l'urée, l'acide benzoïque, les acides gras, etc.

tique, même à l'ébullition. Le produit ainsi traité, bien lavé à l'eau, redissous dans le carbonate d'ammoniaque, a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}38 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}20, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \ [\alpha]_j = 84^\circ{,}5 \nwarrow.$$

2. *Produits obtenus dans des traitements avec une partie et demie ou deux parties d'hypermanganate pour une de matière colorante.* — Solution dans le carbonate de soude, dessiccation à 120° :

$$a. \ \alpha_j = 5^\circ{,}83 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}18, \text{ cendres } 0^{gr}{,}01, \ [\alpha]_j = 81^\circ \nwarrow.$$

$$b. \ \alpha_j = 6^\circ{,}1 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}1885, \text{ cendres } 0^{gr}{,}009, \ [\alpha]_j = 80^\circ{,}5 \nwarrow.$$

$$c. \ \alpha_j = 2^\circ{,}92 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}0945, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \ [\alpha]_j = 77^\circ{,}2 \nwarrow.$$

$$d. \ \alpha_j = 8^\circ{,}77 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}234, \text{ cendres } 0^{gr}{,}015, \ [\alpha]_j = 93^\circ{,}6 \nwarrow.$$

$$e. \ \alpha_j = 6^\circ{,}64 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}156, \text{ cendres } 0^{gr}{,}009, \ [\alpha]_j = 106^\circ{,}4 \nwarrow.$$

Analyse élémentaire de quelques-unes de ces matières.

A. Pouvoir rotatoire — 84°,5, dessiccation à 140°.

I. $0^{gr},84$ de matière laissent $0^{gr},002$ de cendres, soit $0^{gr},238$ pour cent.

II. $0^{gr},413$ de matière, cendres déduites, donnent $0^{gr},784$ d'acide carbonique et $0^{gr},268$ d'eau.

III. $0^{gr},2808$ de matière, cendres déduites, donnent 38^{cc} d'azote à 16° et $0^{m},764$, le gaz humide.

En centièmes :

Carbone	51.77
Hydrogène	7.21
Azote	15.88

B. Pouvoir rotatoire — $93^{o},6$, dessiccation à 140°.

I. $0^{gr},902$ de matière laissent $0^{gr},001$ de cendres, soit 0.111 pour cent.

II. $0^{gr},2447$ de matière donnent $0^{gr},464$ d'acide carbonique et $0^{gr},163$ d'eau.

III. $0^{gr},495$ de matière donnent $68^{cc},5$ d'azote à 17° et $0^{m},758$, le gaz humide.

En centièmes :

Carbone	51.74
Hydrogène	7.30
Azote	15.98

C. Pouvoir rotatoire — $106^{o},2$, dessiccation à 140°.

I. Elle ne contient pas de cendres appréciables.

II. $0^{gr},333$ de matière donnent $0^{gr},664$ d'acide carbonique et $0^{gr},215$ d'eau.

III. $0^{gr},427$ de matière donnent 58^{cc} d'azote à 16° et $0^{m},755$, le gaz humide.

En centièmes :

Carbone	54.30
Hydrogène	7.18
Azote	15.72

IMPRIMERIE NATIONALE.

D. Mélange de deux matières à pouvoir rotatoire $-77°$ et $-81°$, dessiccation à 140°.

I. $0^{gr},172$ de matière laissent $0^{gr},002$ de cendres, soit 1.163 pour cent.

II. $0^{gr},3296$ de matière corrigée des cendres donnent $0^{gr},648$ d'acide carbonique et $0^{gr},22$ d'eau.

III. $0^{gr},4803$ de matière, cendres déduites, donnent $67^{cc},5$ d'azote à 17° et $0^{m},7605$, le gaz humide.

En centièmes :

Carbone	53.62
Hydrogène	7.41
Azote	16.30

Ces analyses, que je ne donne qu'à titre de renseignements, semblent prouver qu'il se produit dans la réaction plusieurs matières différentes, ce que les pouvoirs rotatoires forcent d'admettre, et, en outre, que ces matières ont évidemment le caractère albuminoïde.

Cependant il leur manque deux propriétés importantes des matières albuminoïdes : elles ne donnent pas la coloration rouge par le réactif de Millon, ni la coloration violette par l'acide chlorhydrique fumant.

Et, puisque les cendres qu'elles contiennent ne sont pas ferrugineuses, ne faut-il pas admettre que, dans le dédoublement déterminé par l'oxydation, c'est la molécule contenant le fer qui est détruite l'une des premières, et provoque ainsi l'écroulement de la molécule albuminoïde qui constitue la matière colorante du sang?

Dès que je me serai procuré une quantité suffisante d'hématosine pure, j'étudierai sa manière de se comporter par rapport au même agent.

Examinons maintenant, pour en avoir une idée, les autres matières qui se forment dans la même réaction.

Des produits qui restent unis à la baryte après que l'urée a été enlevée, ou qui existent dans le composé plombique du précipité par l'extrait de saturne.

A. *Produits du précipité plombique.* — Le précipité est décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur séparée du sulfure de plomb et les eaux de lavage sont saturées, au bain-marie, par le carbonate de baryte. La solution barytique est évaporée et, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, la baryte exactement enlevée par l'acide sulfurique. La nouvelle solution est évaporée à l'étuve en consistance de miel; alors on l'épuise, par l'éther, des produits solubles dans ce véhicule; on achève cet épuisement par un mélange de huit parties d'éther et une partie d'alcool à 96°. Les matières dissoutes sont de l'acide benzoïque et un produit incristallisable. La partie insoluble dans l'éther alcoolisé est la plus abondante : elle est acide.

B. *Le produit barytique* resté après l'extraction de l'urée est redissous dans l'eau pour lui enlever exactement la baryte par l'acide sulfurique. La solution acide que l'on obtient ainsi est concentrée à l'étuve en consistance de miel et épuisée par l'éther, et l'éther alcoolisé comme pour A; ce traitement enlève pareillement de l'acide benzoïque et un peu de matière incristallisable. La partie insoluble dans l'éther alcoolisé est la plus abondante; elle est également acide.

Ces produits, si l'on en juge par les pouvoirs rotatoires, ne sont pas les mêmes dans les oxydations où l'on a employé beaucoup d'hypermanganate et dans celles où l'on en a employé peu.

a. Produits formés dans la réaction à parties égales ou sensiblement égales d'hypermanganate et d'hémoglobine.

1. *Matière du précipité plombique.* — On reprend par l'eau : une partie reste insoluble; elle est bien lavée à l'eau; la partie dissoute est la plus abondante.

α. La partie insoluble se dissout aisément par l'addition d'un peu de carbonate d'ammoniaque. Trouvé :

$$\alpha_j = 2^\circ{,}36 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}06, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \; [\alpha]_j = 98^\circ{,}3 \searrow.$$

β. Partie soluble dans l'eau :

$$\alpha_j = 8^\circ{,}65 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}285, \text{ cendres } 0^{gr}{,}001, \; [\alpha]_j = 75^\circ{,}8 \searrow.$$

A l'incinération, les deux matières répandent l'odeur de corne brûlée.

2. *Matière du produit barytique.* — La solution a donné :

$$\alpha_j = 11^\circ{,}23 \searrow, \; l = 2, \; v = 2^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}169, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \; [\alpha]_j = 66^\circ{,}4 \searrow$$

A l'incinération, elle répand l'odeur de corne brûlée.

Ces produits ne sont pas homogènes; ils contiennent des parties inégalement solubles dans l'alcool, et douées de pouvoirs rotatoires inégaux.

b. Produits formés dans la réaction d'une partie de matière colorante et de cinq à six parties d'hypermanganate.

1. *Matière du précipité plombique.* — Elle est intégralement soluble dans l'eau :

$$\alpha_j = 16^\circ{,}3 \searrow, \; l = 2, \; v = 2^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}254, \text{ cendres } 0^{gr}{,}004, \; [\alpha]_j = 64^\circ{,}2 \searrow.$$

2. *Matière du produit barytique :*

$$\alpha_j = 14^\circ{,}6 \searrow, \; l = 2, \; v = 2^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}289, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \; [\alpha]_j = 50^\circ{,}5 \searrow.$$

1'. *Matière d'un précipité plombique répondant à une oxydation avec plus d'hypermanganate :*

$$\alpha_j = 17^\circ,1 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},885, \text{ cendres } 0^{gr},012, \ [\alpha]_j = 48^\circ,3 \searrow.$$

2''. *Matière correspondante du produit barytique :*

$$\alpha_j = 13^\circ,4 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},86, \text{ cendres } 0^{gr},015, \ [\alpha]_j = 40^\circ \searrow.$$

A l'incinération, ces produits répandent l'odeur de corne brûlée.

Ces faits n'ont d'autre intérêt, et c'est à ce titre que je les publie, que de démontrer combien est compliqué le dédoublement qui résulte de l'action oxydante de l'hypermanganate de potasse. Parmi les produits barytiques, il y en a qui cristallisent; ils sont à l'étude.

Et ces matières, qui ont encore quelque chose d'albuminoïde, oxydées à leur tour par l'hypermanganate, produisent l'urée et les autres produits de l'oxydation de la matière colorante rouge et des matières albuminoïdes.

Action de l'hypermanganate sur les produits acides, privés d'urée et d'acide benzoïque, d'une première oxydation de matière colorante du sang. — Le mélange a pour pouvoir rotatoire $-40^\circ,7$. 67 grammes de ce produit sont dissous dans 500^{cc} d'eau et oxydés par 150 grammes d'hypermanganate dissous dans 1000^{cc} d'eau chaude. La réaction est extrêmement vive au début; la température s'élève, et il ne faut pas cesser d'agiter. On ajoute l'hypermanganate peu à peu. La décoloration est complète au bout de quelques heures. Les liqueurs et les eaux de lavage du bioxyde de manganèse réunies sont traitées comme il a été dit. Le nitrate d'urée, l'acide benzoïque, l'acide acétique et l'acide gras odorant huilleux sont

sensiblement dans le rapport déjà trouvé pour la première oxydation. Pour les 67 grammes j'ai obtenu :

Acides volatils exprimés en acide acétique........	$3^{gr},13$
Acide benzoïque (non dosé).	
Nitrate d'urée..............................	2 ,0

Quant aux produits séparés du précipité plombique et du composé barytique privé d'urée, ils ont été traités comme plus haut, pour les débarrasser d'acide benzoïque.

1. *Matière du précipité plombique.* — Elle contient une partie soluble dans l'alcool et une partie insoluble.

α. *Partie insoluble dans l'alcool, dissoute dans l'eau et observée :*

$$\alpha_j = 4°,2 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},2, \text{ cendres } 0^{gr},03, \ [\alpha]_j = 52°,5 \searrow.$$

β. *Partie soluble dans l'alcool* (chassé l'alcool, dissous dans l'eau) :

$$\alpha_j = 10°,1 \searrow, \ l = 2, \ v = 2^{cc},$$
$$p = 0^{gr},233, \text{ cendres } 0^{gr},005, \ [\alpha]_j = 43°,4 \searrow.$$

Pendant l'incinération, l'odeur de corne brûlée n'est plus perçue.

2. *Matière du produit barytique.* — La matière, en solution aqueuse, dévie à gauche le plan de polarisation; mais quand on veut déterminer le pouvoir rotatoire, pendant la dessiccation, déjà avant 100°, il y a boursouflement et la matière noircit.

Les produits barytiques de la seconde oxydation ont une plus grande tendance à cristalliser[1].

Il résulte de cette expérience que les produits d'une première

[1] Les eaux mères desquelles le nitrate d'urée a cristallisé, évaporées sur l'acide sulfurique, finissent aussi par donner des cristaux.

oxydation, oxydés à leur tour, engendrent aussi l'urée et les acides volatils. Quant aux produits acides de la combinaison plombique et ceux des composés barytiques qui correspondent au précipité mercurique, ils ont des pouvoirs rotatoires de plus en plus faibles; enfin, leur stabilité à l'égard de la chaleur diminue.

Des produits de l'oxydation de quelques autres matières albuminoïdes par l'hypermanganate de potasse.

Le traitement de quelques autres matières albuminoïdes : protéine de blanc d'œuf, caséine, fibrine, syntonine, lécihistoonine et gélatine, produit l'urée, exactement dans les mêmes conditions que la matière colorante rouge du sang. La marche à suivre étant d'ailleurs identiquement la même, je n'ai rien à ajouter à ce que j'ai déjà dit.

Mais, au point de vue du problème de la pluralité spécifique, il y a quelque intérêt à rechercher si d'autres matières albuminoïdes produiraient les mêmes composés insolubles que la matière colorante rouge du sang, lorsqu'on les oxyde par une petite quantité d'hypermanganate.

II. Oxydation de la protéine de blanc d'œuf. — 73 grammes de protéine (pouvoir rotatoire -39°) sont traités, dans 1000^{cc} d'eau, par 73 grammes d'hypermanganate de potasse dissous dans 500 grammes d'eau chaude. La décoloration étant obtenue, la liqueur filtrée étant brune, ajouté encore 10 grammes de permanganate; après décoloration, les liqueurs filtrées sont presque incolores. L'acide sulfurique, ajouté avec précaution à la solution, fournit un précipité presque blanc, qui, bien lavé à l'eau, dissous dans le carbonate d'ammoniaque et reprécipité par l'acide acétique, apparaît sur le filtre comme une gelée de silice. Abondamment lavé à l'eau, il a été dissous dans le moins possible de carbonate d'ammoniaque. Trouvé :

$$a.\quad \alpha_j = 2^\circ{,}81 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}175,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}004,\ [\alpha]_j = 80^\circ{,}3 \searrow.$$

La matière se dissout aisément dans le carbonate de soude; elle ne se dissout pas à froid dans l'acide acétique et incomplètement à chaud. Chauffée avec le réactif de Millon, elle se colore en jaune orangé.

b. Un produit semblable, obtenu en traitant 9 grammes de protéine (même origine) par 12 grammes d'hypermanganate, a donné :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}3 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}215,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}001,\ [\alpha]_j = 84^\circ{,}9 \searrow.$$

c. Et dans une autre opération :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}4 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}216,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 85^\circ{,}6 \searrow.$$

Les produits *b* et *c* ne se colorent pas, quand on les traite, à chaud, par le réactif de Millon, et, en outre, chose digne d'attention, ne se colorent pas à chaud par l'acide nitrique. Les trois produits se dissolvent dans le carbonate de soude ou d'ammoniaque, pour former des solutions qui rougissent le papier de tournesol.

III. Oxydation de la caséine. — Elle fournit des résultats extrêmement dignes d'attention. 40 grammes de caséine en solution dans le carbonate de soude sous le volume de 600^{cc} sont traités par 50 grammes d'hypermanganate dissous dans 600^{cc} d'eau chaude. Celle-ci a été versée dans la première, qui était froide. La température s'est élevée, puis tout s'est pris en masse. La matière se refluidifie à mesure que la décoloration se fait. Aussitôt décoloré, filtré. La solution et les eaux de lavage, presque incolores, sont précipitées par l'acide sulfurique. Le précipité, absolument lavé, se dissout avec la plus grande facilité dans le carbonate d'ammo-

niaque. La solution rougit le tournesol. Elle est fort belle, presque incolore. Trouvé :

$$\alpha_j = 15°,9 \nwarrow, \ v = 5^{cc}, \ l = 2,$$
$$p = 0^{gr},242, \text{ cendres nulles, } [\alpha]_j = 164°,2 \nwarrow.$$

La grandeur de ce pouvoir rotatoire a paru surprenante; je laisse néanmoins ce résultat. Mais, pour le vérifier, la solution ammoniacale a été reprécipitée par l'acide acétique; le précipité bien lavé a été redissous dans le carbonate d'ammoniaque; la solution incolore a donné :

$$\alpha_j = 3°,82 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},088, \text{ cendres nulles, } [\alpha]_j = 108°,5 \nwarrow.$$

Les eaux mères et les eaux de lavage, séparées du précipité, sont concentrées au bain-marie; le volume étant très réduit, j'ai ajouté de l'alcool : il s'est formé un précipité notable; lavé à l'alcool, essoré, il est soluble dans l'eau. Trouvé :

$$\alpha_j = 3°,03 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},067, \text{ cendres } 0^{gr},004, \ [\alpha]_j = 113° \nwarrow.$$

La solution précipite en blanc par le réactif de Millon; à chaud, pas de coloration.

La grandeur du premier pouvoir rotatoire reste inexpliquée; est-ce un dédoublement ?

La caséine est donc autre que l'albumine ou que la protéine, même dans cette circonstance.

IV. Oxydation de la fibrine. — La fibrine encore humide, traitée par une quantité d'hypermanganate un peu supérieure au poids de la fibrine sèche, a fourni, après décoloration, une solution un peu brune, qui procure par l'acide sulfurique un précipité blanc, le-

quel, bien lavé, se dissout dans le carbonate d'ammoniaque pour donner une liqueur qui rougit le papier de tournesol, et qui, précipitée par l'acide acétique, fournit la matière avec l'apparence d'une gelée d'alumine. Conservé les eaux mères de cette reprécipitation.

a. Le précipité en solution dans le carbonate d'ammoniaque a donné :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}3 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}13, \text{ cendres nulles}, \ [\alpha]_j = 82^\circ{,}6 \searrow.$$

Le produit semblable d'une autre opération a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}26 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}097, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \ [\alpha]_j = 84^\circ \searrow.$$

b. Les eaux mères et les eaux de lavage, séparées des précipités, sont concentrées et, réduites à un petit volume, précipitées par l'alcool; le précipité essoré est soluble dans l'eau; la solution, acidulée d'un peu d'acide acétique, est encore précipitée par l'alcool. Le nouveau précipité, bien lavé à l'alcool et essoré, a donné en solution aqueuse :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}04 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}125, \text{ cendres } 0^{gr}{,}003, \ [\alpha]_j = 80^\circ{,}8 \searrow.$$

Cette solution précipite en blanc par le réactif de Millon; mais ne se colore pas en rouge à chaud. Les précipités *a* ne se colorent pas non plus par ce réactif, à chaud.

V. Oxydation de la musculine. — Traitée comme la fibrine, la musculine a fourni un précipité blanc semblable par l'acide sulfurique. Ce précipité, bien lavé, dissous dans le carbonate d'ammoniaque et reprécipité par l'acide acétique, fournit la matière sous

l'apparence de la silice gélatineuse; redissoute, après lavage complet dans le carbonate d'ammoniaque, elle a donné :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}93 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}1, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \ [\alpha]_j = 98^\circ{,}2 \searrow.$$

Les eaux mères, séparées du précipité, concentrées et réduites à un petit volume, donnent par l'alcool un précipité trop peu abondant pour être observé.

La matière, traitée par le réactif de Millon, s'y dissout à chaud et ne se colore pas.

VI. Oxydation des granulations moléculaires du jaune d'œuf. — 39 grammes délayés dans 500^{cc} d'eau sont oxydés par 80 grammes d'hypermanganate de potasse dissous dans 600^{cc} d'eau chaude. La réaction est vive. La décoloration achevée, les liqueurs filtrées et les eaux de lavage réunies ne donnent pas de précipité par l'acide sulfurique. On en isole, par les moyens connus, l'urée, l'acide benzoïque et les acides volatils.

La lécihistoonine se comporterait-elle autrement que les autres matières albuminoïdes ? C'est à vérifier.

VII. Oxydation de la gélatine. — Oxydée dans les conditions indiquées, la liqueur décolorée ne donne pas de précipité par l'acide sulfurique. Mais elle fournit l'urée, l'acide benzoïque et les acides acétique et huileux de la série.

Dans le cas de l'oxydation de 50 grammes de gélatine par 120 grammes d'hypermanganate, les matières réunies du précipité plombique et du produit barytique correspondant au précipité mercurique (l'urée étant extraite), après épuisement par l'éther et par l'éther alcoolisé, donnent une solution aqueuse à réaction acide dont le pouvoir rotatoire est :

$$\alpha_j = 7^\circ{,}8 \searrow, \ t = 17^\circ, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}604, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0069, \ [\alpha]_j = 32^\circ{,}3 \searrow.$$

Résumé et conclusions. — Toutes les matières albuminoïdes que j'ai examinées produisent de l'urée quand on les oxyde par l'hypermanganate de potasse et :

1° L'urée est produite dès le début de la réaction, car, même quand on emploie une quantité très insuffisante d'hypermanganate, on la découvre parmi les produits de la réaction.

2° Plusieurs matières albuminoïdes, lorsque l'on diminue la quantité de l'agent oxydant, donnent des solutions qui fournissent un précipité par l'acide sulfurique. Le précipité est albuminoïde par sa composition; mais il ne possède plus certains caractères des albuminoïdes, comme de rougir sous l'influence du réactif de Millon ou de donner la coloration violette par l'acide chlorhydrique fumant.

3° Les matières ainsi précipitées sont insolubles (excepté pour la caséine et la fibrine, qui donnent aussi un composé soluble) et se précipitent en affectant l'apparence d'une gelée de silice ou d'alumine; la matière se dissout aisément dans le carbonate de soude ou d'ammoniaque, et la solution peut être totale, tout en étant à réaction acide.

4° La substance ainsi isolée n'est pas identiquement la même, malgré l'identité apparente des propriétés physiques et chimiques, pour toutes les matières albuminoïdes qui la produisent, puisque le pouvoir rotatoire peut différer; elle n'est pas même unique pour une même substance, puisque, ainsi que cela ressort de l'analyse élémentaire, il y en a plusieurs dans l'oxydation de la matière colorante rouge du sang.

5° Toutes, sans exception, y compris la gélatine, engendrent des produits solubles, précipitables par l'extrait de saturne et par le nitrate de mercure, qui, débarrassés d'urée, d'acide benzoïque, etc. sont à réaction acide, lévogyres, à pouvoir rotatoire qui varie,

sans doute, d'une substance à l'autre, mais aussi avec le progrès de l'oxydation.

6° Et ces produits acides sont encore, sans doute, de constitution albuminoïde, car, traités à leur tour par l'hypermanganate, ils produisent l'urée, l'acide benzoïque, les acides gras odorants de la série formique, et de nouveaux produits, encore lévogyres, dont les plus oxydés ne résistent pas à une température de 100°.

7° Et ces faits, qui obligent d'admettre l'analogie de constitution des albuminoïdes, y compris la gélatine, prouvent la complexité très grande de cette constitution. En outre, ils tendent à faire supposer que l'oxydation porte sur tel ou tel terme d'abord, car il n'est pas douteux que, dans la matière colorante rouge du sang, c'est le terme hématosine qui disparaît des premiers, ce qui détermine la séparation de nouvelles molécules plus stables et des termes plus simples des molécules détruites. Si, par exemple, on admet l'existence d'uréides, de glucosides dans les molécules albuminoïdes, ce serait l'acide de l'uréide, la glucose du glucoside qui seraient détruits, pour mettre en liberté l'urée et de nouveaux groupes, sans doute moins complexes, qui apparaissent parmi les produits de la réaction.

8° Si l'on tient compte du fait très général, que la plupart des albuminoïdes se colorent en rouge par l'action du réactif de Millon, en bleu ou violet par l'acide chlorhydrique fumant, et que la matière insoluble, à composition élémentaire albuminoïde qui se produit dans le premier temps de l'oxydation ne possède pas ces caractères, n'est-on pas en droit d'admettre qu'il y a dans les albuminoïdes un terme qui possède cette propriété et qui la communique à la molécule dont il fait partie, et que, cette molécule ayant disparu, la combinaison résultante ne peut plus la posséder. Cela serait du même ordre que pour les acides de la bile, lesquels ont la propriété de donner une coloration pourpre par l'acide

sulfurique en présence d'une trace de sucre, propriété que l'on retrouve dans l'acide cholalique qui en provient. De façon que, si l'acide glycocholique et le taurocholique la possèdent, ils le doivent à ce que l'acide cholalique y est virtuellement contenu, comme le suppose la théorie des types (Types de M. Dumas).

9° Les matières albuminoïdes que j'ai étudiées ont toutes donné l'acide benzoïque comme terme constant de leur oxydation. Cet acide benzoïque me représente le résultat de l'oxydation de l'acide hippurique :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^4H(NH^2)(C^{14}H^5O^2)O^3,HO} + O^6 = 4CO^2 + 2HO + \underset{\text{Benzamide}}{C^{14}H^5O^2,NH^2}$$

La benzamide naissante est convertie en ammoniaque et benzoate par la potasse naissante, qui provient de la réduction de l'hypermanganate :

$$C^{14}H^5O^2,NH^2 + KO + HO = NH^3 + C^{14}H^5,O^3KO$$

Aussi toute équation des albuminoïdes dans laquelle n'entre pas le radical benzoïque est erronée.

10° La molécule d'une matière albuminoïde donnée peut donc perdre quelques-uns de ses groupes constituants incomplexes, urée ou molécules uréiques, acide benzoïque ou molécules benzoïques, etc., pour produire des composés qui ont encore la constitution albuminoïde, puisqu'ils peuvent encore perdre de l'urée, de l'acide benzoïque, etc. en produisant de nouveaux groupements, jusqu'à ce qu'enfin tout retourne en acide carbonique, en eau et en ammoniaque.

Il est donc bien vrai que : « Quand l'albumine ou la caséine se convertissent en urée, elles passent par divers intermédiaires. » Et ce doit être l'image de ce qui se passe dans l'organisme. Là aussi, les matières albuminoïdes les plus complexes, en présence des éléments histologiques des centres organiques et sous l'in-

fluence nécessaire de l'oxygène, engendrent d'autres molécules, sans doute moins complexes, qui vont constituer de nouvelles combinaisons destinées à renouveler les tissus, ou s'échappent au dehors comme inutiles et nuisibles.

11° « Les animaux peuvent bien modifier la matière albuminoïde, l'assimiler, ou la détruire, mais ils ne peuvent pas la créer... Les végétaux seuls ont le privilège de la fabriquer. » Ces deux lois de la nature, si importantes au point de vue de la physique du globe, énoncées dans ces termes par M. Dumas, sont méconnues par ceux qui admettent la formation spontanée des matières albuminoïdes. Eh bien, les études précédentes sur l'oxydation de ces substances aussi bien que les autres font clairement voir que ces matières peuvent bien se transformer, sous l'influence des réactifs, en substances qui sont encore albuminoïdes; mais un examen attentif fait aisément reconnaître qu'aucun des produits obtenus dans le laboratoire ne ressemble à ceux de l'organisme animal. Cet organisme, indépendamment de l'action chimique ordinaire de combustion qui s'y exerce, a une spécialité d'action qui dépend de la structure de chaque centre d'activité, structure qui en fait un appareil d'une singulière puissance : la musculine et la carnisine ne se forment que dans le tissu musculaire, la fibrine que dans le sang, la pancréatine que dans le pancréas, etc. Il en résulte que, naturellement (en dehors de la destruction violente par le feu), la matière albuminoïde, qui ne se forme que dans l'organisme végétal, ne se détruit que dans l'organisme animal. Je ne peux donc pas ne pas finir ce chapitre comme j'ai terminé ma thèse : « Les animaux constituent, au point de vue chimique, de véritables appareils de combustion, au moyen desquels du carbone brûlé sans cesse retourne à l'atmosphère sous forme d'acide carbonique, dans lesquels de l'hydrogène brûlé sans cesse, de son côté, engendre continuellement de l'eau, d'où enfin s'exhalent sans cesse, par la respiration, de l'azote libre, de l'azote à l'état d'oxyde d'ammonium par les

urines... Mais est-il besoin d'en faire la remarque? Les organes urinaires seraient altérés dans leur fonction et leur vitalité par le contact de l'ammoniaque; ils le seraient même par le contact du carbonate d'ammoniaque; aussi la nature nous fait-elle excréter de l'urée [1]. »

[1] *Statique chimique des êtres organisés*, leçon de M. Dumas (1841).

CHAPITRE QUATORZIÈME.

DE L'ACTION DU SUC GASTRIQUE SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

Si les matières albuminoïdes types : albumine, caséine, fibrine, légumine... ne sont pas formées de la même substance et constituent soit des mélanges de composition constante, soit des espèces distinctes, il y avait lieu de supposer que le suc gastrique les transformerait en produits différents, ce qui serait une importante confirmation des résultats de ce travail; dans le cas contraire, c'est-à-dire si les produits de l'action du suc gastrique avaient été identiques, la notion de la pluralité spécifique aurait été gravement compromise et, pour mettre d'accord les nouveaux faits avec les précédents, il aurait fallu conclure que les matières albuminoïdes sont entre elles comme la fécule et les dextrines ou la cellulose, dont la transformation ultime par les acides engendre la même glucose. Disons tout de suite que l'action du suc gastrique confirme absolument la notion de la pluralité spécifique.

Mais pour appliquer le suc gastrique comme réactif à l'étude des matières albuminoïdes, il fallait le mieux connaître. Il s'est trouvé que son histoire était également à refaire.

Le suc gastrique est fort complexe : il contient certainement plusieurs matières de nature albuminoïde, toutes douées du pouvoir rotatoire; de plus, les matières optiquement actives qu'il contient n'y existent pas dans un état constant de mélange, car deux sucs gastriques physiologiques [1] donnés, provenant du même animal, recueillis dans les mêmes circonstances, à un ou deux jours d'intervalle, ne possèdent pas nécessairement le même pouvoir

[1] J'ai appelé suc gastrique physiologique celui qui est sécrété sous l'influence de l'aliment. On donnait un fragment d'os à l'animal, qui était à jeun depuis douze à vingt-quatre heures.

IMPRIMERIE NATIONALE.

rotatoire, quoique doués sensiblement de la même activité transformatrice. Sur plus de cinquante échantillons de suc gastrique de chien dont j'ai déterminé les pouvoirs rotatoires, aucun ne s'est trouvé dextrogyre, tous sont lévogyres et varient de

$$[\alpha]_j = 46^\circ \searrow \text{ à } [\alpha]_j = 139^\circ \searrow.$$

On voit par là combien le problème serait compliqué si l'on devait, pour découvrir la vérité, analyser chaque mélange digéré. Heureusement le calcul permet de suppléer à l'analyse et d'arriver sûrement à confirmer par le suc gastrique que les substances albuminoïdes sont substantiellement multiples. Il n'est pas même nécessaire, pour cela, de connaître le pouvoir rotatoire de la matière albuminoïde que l'on soumet à l'action du suc gastrique.

Définissons d'abord ce qu'il faut entendre par pouvoir rotatoire d'un suc gastrique donné. En premier lieu, je me suis assuré que la quantité de chlore fournie par un volume connu de suc gastrique est la même avant l'évaporation et après l'évaporation et la dessiccation dans l'étuve de Guy-Lussac à eau, c'est-à-dire à 95°-98° environ;

En second lieu, qu'une partie de ce chlore, à l'état d'acide chlorhydrique, y est unie avec la matière organique; en effet, cette matière organique, albuminoïde, étant isolée, fixe autant d'acide chlorhydrique que dans le suc gastrique, abstraction faite de ce qui est à l'état de chlorure métallique; ce qui est d'accord avec ce que l'on a vu de la combinaison de l'albumine, de la caséine, etc. avec l'acide chlorhydrique.

Si donc on évapore à siccité, aux environs de 100° cent., un certain volume de suc gastrique, le résidu sec se composera des composés minéraux et du composé organique chlorhydrique; l'incinération de ce résidu, à une température assez basse pour ne pas volatiliser de chlorure métallique, ne détruira que le composé organique chlorhydrique. J'ai considéré ce que la chaleur détruit et fait évanouir, ce que la combustion volatilise, comme

étant la matière chimiquement et optiquement active du suc gastrique.

Voici deux exemples de la détermination du pouvoir rotatoire du suc gastrique de chien; je choisis les deux extrêmes. J'ai appliqué la formule de M. Berthelot :

$$[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp},$$

dans laquelle α_j exprime la rotation, v le volume de la solution, p la quantité de matière active que la solution contient sous le volume v, et l la longueur du tube.

1[er] exemple. $\alpha_j = 1^\circ{,}68 \searrow$, $l = 2$, $v = 10^{cc}$,
$p = 0^{gr}{,}182$, cendres $0^{gr}{,}038$, $[\alpha]_j = 46^\circ{,}1 \searrow$.

2[e] exemple. $\alpha_j = 8^\circ{,}71 \searrow$, $l = 2$, $v = 10^{cc}$,
$p = 0^{gr}{,}312$, cendres $0^{gr}{,}076$, $[\alpha]_j = 139^\circ{,}6 \searrow$.

C'est ainsi qu'un suc gastrique peut être défini par son pouvoir rotatoire.

Du calcul appliqué à la détermination du pouvoir rotatoire des produits transformés d'une matière albuminoïde par le suc gastrique. — Supposons que le suc gastrique ait agi, sous volume connu, sur une matière albuminoïde, de façon que la solution ne coagule plus par la chaleur et ne précipite pas par l'acide nitrique. Que la matière albuminoïde ait été totalement dissoute ou non, peu importe, la solution contiendra, avec les matériaux du suc gastrique, tout ce que ce suc en a dissous et transformé. On mesure exactement le volume de la solution digérée, et l'on détermine le pouvoir rotatoire des matières actives qu'il contient, en procédant comme pour le suc gastrique lui-même : mesure de la rotation, évaporation d'un volume connu de la solution, dessiccation, pesée et incinération du résidu desséché, et nouvelle pesée. Comme on con-

naît par le volume du suc gastrique employé la quantité de matière optiquement active (définie comme il a été dit) qu'il contient, on obtient par différence la quantité de matière qui a été fournie par la substance albuminoïde digérée.

Avec les données fournies par ces déterminations on peut calculer une formule qui servira, à son tour, à calculer le pouvoir rotatoire des produits digérés. Soient :

n la rotation, pour la teinte de passage, propre au suc gastrique employé;

l la longueur du tube dans lequel se fait l'observation;

V le volume du suc gastrique employé dans l'opération;

p' le poids de la matière active contenue dans le volume V du suc gastrique;

n' la rotation, pour la teinte de passage de la liqueur digérée, sous le volume V';

V' le volume de la solution digérée;

P le poids des matières actives contenues dans le volume V'.

On sait que :

1° Pour un même poids de matière active et pour la même longueur du tube dans lequel se fait l'observation, les rotations sont en raison inverse des volumes;

2° La rotation d'un mélange est égale à la somme algébrique des déviations imprimées au plan de polarisation par chaque substance active du mélange.

Evidemment, le poids des matières digérées est

$$P - p',$$

puisque p', le poids des matières actives du suc gastrique, se trouve contenu dans le volume V'.

Soit x la rotation des matières actives du suc gastrique sous le volume V'.

Soit x' la rotation des matières digérées dans le volume V'.

La somme de ces déviations est connue : c'est la déviation ou rotation n'. On a donc :

$$x + x' = n',$$

et, par suite,

$$x' = n' - x.$$

Pour calculer x, il suffit de chercher quelle serait la rotation des matières actives du suc gastrique sous le volume V, lorsque ce volume devient V'. Or, en vertu de la loi de la raison inverse des volumes, on a :

$$nV = xV',$$

d'où,

$$x = \frac{nV}{V'},$$

et, par suite,

$$x' = n' - \frac{nV}{V'}.$$

Dans la formule générale :

$$[\alpha]_j = \frac{v\alpha_j}{lp},$$

il suffit donc de faire

$$\alpha_j = x' = n' - \frac{nV}{V'}, \qquad v = V', \qquad p = P - p',$$

et il vient

$$[\alpha]_j = \frac{V'\left(n' - \frac{nV}{V'}\right)}{l(P - p')} = \frac{n'V' - nV}{l(P - p')}.$$

Je vais appliquer cette formule à quelques exemples, pour que l'on puisse juger de son exactitude et du degré de rigueur des résultats que fournit la méthode.

I. *Action du suc gastrique sur la primovalbumine.* — La primovalbumine employée avait pour pouvoir rotatoire – 34°,8. Le suc gastrique avait donné :

$$\alpha_j = 2°,2 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},19, \text{ cendres } 0^{gr},04, \ [\alpha]_j = 58° \searrow.$$

Première expérience. — Primovalbumine supposée séchée à 120° (sur une quantité de matière à sacrifier, on détermine la perte en eau), $1^{gr},787$. Suc gastrique ci-dessus, $V = 30^{cc}$. L'albumine est dissoute dans l'eau (une petite quantité refuse de se dissoudre); on y ajoute le suc gastrique. On filtre sur filtre taré, pour déterminer la quantité de primovalbumine insoluble. Le filtre étant lavé et toutes les liqueurs étant réunies, le volume de la solution mesure $66^{cc} = V'$. La matière albuminoïde devenue insoluble restée sur le filtre, séchée à 130°, pèse $0^{gr},17$. Donc :

Albumine employée........................	$1^{gr},787$
Albumine devenue insoluble..................	0 ,170
Albumine restée dans la solution...............	1 ,617

La solution est aussitôt observée. Trouvé :

$$\alpha_j = 2°,66 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},165, \text{ cendres } 0^{gr},01, \ [\alpha]_j = 40°,3 \searrow.$$

Tel est le pouvoir rotatoire du mélange au moment de mettre à l'étuve, c'est-à-dire avant l'action complète du suc gastrique. Appliquons la formule : si l'action du suc gastrique n'est pas instantanée, nous devons retomber sur le pouvoir rotatoire de la primovalbumine, au moins sensiblement. Nous avons :

$n = 2°,2$, rotation du suc gastrique employé;
$V = 30^{cc}$, volume du suc gastrique employé;

$p' = 0^{gr},19 \times 3 = 0^{gr},57$, poids de la matière active dans 30^{cc} de suc gastrique;

$n' = 2°,66$, rotation de la solution albumineuse gastrique;

$V' = 66^{cc}$, volume de la solution qui a donné cette rotation;

P, poids des matières actives (albumine et suc gastrique) dans le volume V'. Ce nombre est connu; en effet, 5^{cc} de la solution contenant $0^{gr},165$ de matières fixes, la proportion suivante fournit la quantité P contenue dans 66 cent. cub. :

$$5 : 0,165 :: 66 : P,$$

d'où

$$P = 2^{gr},178.$$

$l = 2$, longueur du tube.

$P - p'$ est donnée par la différence :

$$\begin{aligned} P &= 2^{gr},178 \\ p' &= 0\ \ ,570 \\ \hline P - p' &= 1\ \ ,608 \end{aligned}$$

Mettant toutes ces valeurs dans la formule, il vient :

$$[\alpha]_j = \frac{n'V' - nV}{l(P - p')} = \frac{2,66 \times 66 - 2,2 \times 30}{2 \times 1,608} = \frac{109,56}{3,216} = 34°,07 \searrow,$$

c'est-à-dire le pouvoir rotatoire de la primovalbumine. L'exactitude de la formule peut donc se vérifier.

Le reste de la solution filtrée, 60^{cc}, introduit dans une fiole bouchée, est mis à l'étuve à une température comprise entre 45° et 50°. Laissé réagir pendant vingt-deux heures. De transparente qu'elle était la solution est devenue trouble, et un léger dépôt occupe le fond de la fiole. Filtré sur filtre taré, pour doser le produit insoluble. La solution observée a donné :

$$\alpha_j = 3° \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},148,\ \text{cendres}\ 0^{gr},01,\ [\alpha]_j = 50°,7 \searrow.$$

On remarquera que le pouvoir rotatoire du mélange a augmenté : de $-40^\circ,3$ il est devenu $-50^\circ,7$.

La quantité de matière devenue insoluble restée sur le filtre, après lavage et dessiccation à 130°, est de $0^{gr},24$. Pour calculer le pouvoir rotatoire de la primovalbumine transformée, je considère toujours $V'=66^{cc}$, puisque rien n'est changé de ce côté, sauf la diminution de volume correspondant à $0^{gr},24$ de matière devenue insoluble, ce qui est négligeable. Les données pour ce nouveau calcul sont :

$$n=2,2,\ V=30,\ p'=0,57,\ n'=3,\ V'=66,\ l=2,$$
$$P=1,9536 \text{ et } P-p'=1,3836.$$

Mettant ces valeurs dans la formule, il vient :

$$[\alpha]_j=\frac{3\times 66-2,2\times 30}{2\times 1,3836}=47^\circ,7 \nwarrow.$$

Le pouvoir rotatoire du mélange s'est élevé, parce que le pouvoir rotatoire des matières digérées est devenu plus grand que celui de la primovalbumine.

Profitons de l'occasion pour signaler une conséquence de la méthode, sur laquelle j'insisterai plus longuement dans le mémoire sur le suc gastrique.

Sur le poids de la matière digérée :

Matière restée en solution, rapportée à 66^{cc}.....	$1^{gr},3836$
Matière devenue insoluble, rapportée à 66^{cc}.....	0 ,2640
Matière après l'action du suc gastrique.........	1 ,6476
Matière avant l'action du suc gastrique.........	1 ,6080 [1]
Différence en plus............	0 ,0396

La différence en plus exprime-t-elle une fixation d'eau? Si oui,

[1] Le nombre 1,608 est celui qui exprime le poids de la primovalbumine donné par le calcul; si l'on prend 1,6170, la différence est encore 0,0306.

il en résulterait que la primovalbumine pour se digérer en fixerait 2.46 pour 100.

J'ajoute que la digestion était presque complète, en ce sens que la chaleur ne coagulait que légèrement et que l'acide nitrique précipitait à peine la solution.

Seconde expérience. — Primovalbumine d'une autre préparation supposée séchée à 110°-130°, 1gr,943. Sur cette quantité, 0gr,18 ne se redissolvent pas. Reste, albumine employée, 1gr,763. Même suc gastrique : $V = 80^{cc}$. Le mélange occupe environ 100^{cc}. Mis à l'étuve et laissé réagir pendant quarante-huit heures de 40° à 50°. Il y a un peu de produit insoluble au fond de la fiole. Filtré sur filtre taré et lavé le produit insoluble. Volume de la solution et des eaux de lavage réunies : $V' = 130^{cc}$. Produit devenu insoluble, 0gr,116. Observé et trouvé :

$$\alpha_j = 2°,61 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},123, \text{ cendres } 0^{gr},013, \; [\alpha]_j = 53° \searrow.$$

Pour calculer le pouvoir rotatoire des matières digérées on a :

$$n = 2,2, \; V = 80, \; p' = 1,52,$$
$$n' = 2,61, \; V' = 130, \; P = 3,198, \; P - p' = 1,678, \; l = 2.$$

Mettant ces nombres dans la formule, il vient :

$$[\alpha]_j = \frac{2,61 \times 130 - 2,2 \times 80}{2 \times 1,678} = 48°,7 \searrow.$$

Ainsi la durée plus grande de l'action n'a élevé le pouvoir rotatoire que de 1°.

Sur le poids de la matière digérée :

Matière restée en solution	1gr,678
Matière devenue insoluble	0 ,116
Matière après l'action du suc gastrique	1 ,794
Matière avant l'action du suc gastrique	1 ,763
Différence en plus	0 ,031

IMPRIMERIE NATIONALE.

L'augmentation répond à 1.75 pour 100.

La digestion de la primovalbumine n'est donc pas une simple dissolution; il y a réaction et probablement fixation d'eau et dédoublement; le pouvoir rotatoire de la somme des produits est plus grand que celui de la matière employée.

II. *Action du suc gastrique sur la caséine.* — La caséine employée était très pure, contenait à peine 0.5 pour 100 de cendres et avait pour pouvoir rotatoire — 116° en solution ammoniacale.

Première expérience. — Caséine employée (supposée séchée à 120-130°) 5gr,04. Elle était très divisée. Le suc gastrique était le même que dans les expériences sur la primovalbumine.

Suc gastrique V = 70cc et un peu d'eau.

Laissé réagir à l'étuve pendant quarante-huit heures à 40-50°. Tout n'est pas dissous. Jeté sur un filtre taré et lavé avec soin le produit insoluble ou inattaqué. Volume des parties et des eaux de lavage réunies : V' = 120cc. Le poids du produit insoluble ou inattaqué, séché à 110-130°, est de 1gr,656.

La solution ne précipite pas par l'acide nitrique et ne coagule pas par la chaleur. Trouvé :

$$\alpha'_j = 7°,77 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},20, \text{ cendres } 0^{gr},012, \ [\alpha]_j = 97°,1 \nwarrow.$$

Pour calculer le pouvoir rotatoire de la partie dissoute, les données sont :

$$n = 2,2, \ V = 70, \ p' = 1,33,$$

$$n' = 7,77, \ V' = 120, \ P = 4,8, \ P - p' = 3,47, \ l = 2.$$

Mettant ces valeurs dans la formule, il vient :

$$[\alpha]_j = \frac{7,77 \times 120 - 2,2 \times 70}{2 \times 3,47} = 112°,2 \nwarrow.$$

Il y a lieu de remarquer que toute la caséine n'a pas été dissoute, en supposant, bien entendu, que la partie non attaquée soit encore de la caséine.

Sur le poids de la matière digérée :

Matière entrée en solution....................	$3^{gr},470$
Matière inattaquée.........................	1 ,656
Matière après l'action du suc gastrique..........	5 ,126
Caséine avant l'action du suc gastrique..........	5 ,040
Différence en plus.............	0 ,086

Si l'augmentation est le résultat d'une fixation d'eau, la quantité fixée est de 1.71 pour 100.

Le résidu inattaqué est-il de la caséine? — Pour répondre à la question, $1^{gr},44$ de ce résidu séché à 110-130°, bien broyé, bien divisé, sont mis avec du suc gastrique, le même que ci-dessus : $V=30^{cc}$. Après vingt-six heures, tout n'était pas dissous; le produit avait pris une teinte grise et un aspect floconneux. Filtré, lavé le produit insoluble sur filtre taré. Volume de la solution et des eaux de lavage réunies : $V'=53^{cc}$. Observé, trouvé :

$$\alpha_j=3^{\circ}\searrow,\ l=2,\ v=5^{cc},$$
$$p=0^{gr},105,\ \text{cendres}\ 0^{gr},016,\ [\alpha]_j=71^{\circ},4\searrow.$$

Le poids du résidu inattaqué, séché à 110-130°, est de $0^{gr},9$. Pour calculer le pouvoir rotatoire de la partie dissoute, on a les données :

$$n=2,2,\ V=30,\ p'=0,57,$$
$$n'=3,\ V'=53,\ P=1,113,\ P-p'=0,543,\ l=2,$$

et, par suite :

$$[\alpha]_j=\frac{3\times 53-2,2\times 30}{2\times 0,543}=85^{\circ},6\searrow.$$

La matière inattaquée de la première phase n'est donc plus de la caséine; ce qui sera confirmé autrement. On voit de plus que ce produit est bien plus difficilement attaqué que la caséine elle-même. En effet :

Matière entrée en solution	$0^{gr},543$
Matière inattaquée	0 ,900
Matière après l'action du suc gastrique	1 ,443
Matière avant l'action du suc gastrique	1 ,440
Différence en plus	0 ,003

Ainsi 30^{cc} de suc gastrique n'ont dissous que $0^{gr},543$ de ce produit, quand 70^{cc} du même suc avaient dissous $3^{gr},47$ de la caséine initiale.

Voici maintenant une expérience qui prouve que la formule est applicable, quel que soit le suc gastrique; en d'autres termes, que les résultats sont indépendants de la caractéristique de ce suc.

Seconde expérience. — Caséine pure (pouvoir rotatoire -109° en solution dans le carbonate de soude), supposée séchée à 130°, $4^{gr},767$. Suc gastrique : $V = 40^{cc}$, dont la caractéristique était :

$$(\alpha_j = 4^{\circ},88 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$

$$p = 0^{gr},19, \ [\alpha]_j = 128^{\circ},4).$$

Laissé réagir à l'étuve pendant vingt heures, à 40-50° cent. Tout n'a pas été dissous. Filtré, recueilli le produit insoluble inattaqué sur le filtre, lavé, etc. Volume de la solution, eaux de lavage comprises : $V' = 100^{cc}$.

La liqueur observée a donné :

$$\alpha_j = 8^{\circ},1 \nwarrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr},175, \text{ cendres } 0^{gr},006, \ [\alpha]_j = 115^{\circ},7 \nwarrow.$$

Données pour calculer le pouvoir rotatoire de la caséine transformée ou dissoute :

$$n = 4,88,\ V = 40,\ p' = 0,76,$$

$$n' = 8,1,\ V' = 100,\ P = 3,5,\ P - p' = 2,74,\ l = 2.$$

$$[\alpha]_j = \frac{8,1 \times 100 - 4,88 \times 40}{2 \times 2,74} = 112^\circ,2 \searrow.$$

Le produit inattaqué ou non dissous a été remis avec un volume égal d'un autre suc gastrique :

Produit non dissous, encore humide (afin de ne le modifier en rien). Suc gastrique : $V = 40^{cc}$, dont la caractéristique était :

$$(\alpha_j = 5^\circ,55 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr},2,\ [\alpha]_j = 138^\circ,7)$$

Un peu d'eau.

Laissé réagir à l'étuve pendant vingt heures. Jeté sur filtre taré : le produit non dissous se réunit sous l'apparence d'une gelée. Liqueurs et eaux de lavages réunies : $V' = 83^{cc}$. La solution observée a donné :

$$\alpha_j = 5^\circ,55 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},\ p = 0^{gr},133,\ [\alpha]_j = 104^\circ,3 \searrow.$$

Pour calculer le pouvoir rotatoire des produits entrés en solution, on a les données :

$$n = 5,55,\ V = 40,\ p' = 0,8,$$

$$n' = 5,55,\ V' = 83,\ P = 2,208,\ P - p' = 1,408,\ l = 2.$$

$$[\alpha]_j = \frac{5,55 \times 83 - 5,55 \times 40}{2 \times 1,408} = 84^\circ,7 \searrow.$$

Décidément la partie inattaquée de la caséine n'est plus la caséine et, comme pour la primovalbumine, il faut conclure à un dédoublement. Mais ceci sera développé dans le mémoire sur le suc

gastrique. Ici je n'ai en vue que la question qui me préoccupe depuis le commencement : la démonstration de la pluralité spécifique des matières albuminoïdes.

Voici comme troisième exemple l'action du suc gastrique sur d'autres substances, et d'abord sur la *carnisine,* l'albumine de la viande que l'alcool ne coagule pas.

III. *Action du suc gastrique sur la carnisine. — Première expérience.* La carnisine employée avait pour pouvoir rotatoire $-44°,2$, déterminé au moment de la mettre dans le suc gastrique; sa dissolution coagulait à 50-55° cent. La solution de carnisine contenait $0^{gr},88$ de matière.

Le suc gastrique employé, $V=20^{cc}$, avait pour caractéristique :

$$(\alpha_j=2°,22\searrow, l=2, v=10^{cc}, p=0^{gr},156, [\alpha]_j=71°,1)$$

Au moment du mélange des deux solutions, il y a un trouble évident, qui devient un coagulum à 40-45° cent. Laissé seize heures à l'étuve. Tout, bien s'en faut, n'est pas dissous. La solution filtrée et les eaux de lavage : $V'=40^{cc}$. La partie non dissoute a un aspect gris et gluant. La solution est parfaitement limpide et incolore. Trouvé :

$$\alpha_j=2°,78\searrow, l=2, v=5^{cc},$$
$$p=0^{gr},088, \text{ cendres } 0^{gr},008, [\alpha]_j=78°,9\searrow.$$

Pour calculer le pouvoir rotatoire des matières entrées en solution, on a :

$$n=2,22, V=20, p'=0,312,$$
$$n'=2,78, V'=40, P=0,704, P-p'=0,392, l=2,$$

et, par suite :

$$[\alpha]_j=\frac{2,78\times 40-2,22\times 20}{2\times 0,392}=85°,2\searrow.$$

Seconde expérience. — Carnisine, pouvoir rotatoire $-41°$, coa-

gulant à 50°-55°, $0^{gr},732$ en solution. Même suc gastrique : $V = 20^{cc}$. Laissé réagir seize heures à 40-45° cent. Filtré pour séparer le produit insoluble, qui est tout semblable au précédent. Volume de la solution et des eaux de lavage réunies : $V' = 47^{cc},5$. Trouvé :

$$\alpha_j = 2°,44 \curvearrowright, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},078, \text{ cendres } 0^{gr},009, \ [\alpha]_j = 78°,2 \curvearrowright.$$

Données pour calculer le pouvoir rotatoire des matières fournies par la carnisine :

$$n = 2,22, \ V = 20, \ p' = 0,312,$$
$$n' = 2,44, \ V = 47,5, \ P = 0,741, \ P - p' = 0,429, \ l = 2.$$
$$[\alpha]_j = \frac{2,44 \times 47,5 - 2,22 \times 20}{2 \times 0,429} = 83°,4 \curvearrowright.$$

Traitement du résidu insoluble des deux opérations précédentes par le suc gastrique. — Les deux résidus ont été réunis et mis avec un suc gastrique nouveau, $V = 15^{cc}$, caractérisé par les données suivantes :

$$(\alpha_j = 2°,7 \curvearrowright, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},128, \ [\alpha]_j = 105° \curvearrowright)$$

Laissé réagir pendant vingt-quatre heures. Tout n'est pas dissous : environ la moitié de ce qui a été employé. Filtré, lavé, etc. $V' = 48^{cc}$. Trouvé :

$$\alpha_j = 1°,39 \curvearrowright, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},088, \text{ cendres } 0^{gr},018, \ [\alpha]_j = 78°,97 \curvearrowright.$$

Le calcul, pour les matières entrées en solution, est fait sur les données suivantes :

$$n = 2,7, \ V = 15, \ p' = 0,192,$$
$$n' = 1,39, \ V' = 48, \ P = 0,8448, \ P - p' = 0,6528, \ l = 2.$$
$$[\alpha]_j = \frac{1,39 \times 48 - 2,7 \times 15}{2 \times 0,6528} = 20°,1 \curvearrowright.$$

La partie insoluble de la première phase n'est pas la carnisine.

IV. Voici maintenant une série dans laquelle on a employé le même suc gastrique. Elle est intéressante par le rapprochement ou la comparaison de l'action du même suc sur la caséine et sur l'amandine, sur l'osséine et la gélatine.

Le suc gastrique employé était caractérisé par les données suivantes :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}82 \nwarrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}216, \; [\alpha]_j = 88^\circ{,}4 \nwarrow.$$

A. *Caséine*, $7^{gr},5$, en solution dans le carbonate de soude (1.5 de CO^2NaO pour 100 de caséine). Suc gastrique: $V = 50^{cc}$. Lorsqu'on verse le suc gastrique dans la solution sodique de la caséine, il se forme d'abord un précipité, mais il se redissout. On ajoute autant d'acide chlorhydrique calculé qu'il est nécessaire pour saturer la soude du caséinate. Alors le précipité devient permanent. Laissé réagir pendant vingt-six heures à 40-45°. Toute la caséine n'est pas dissoute. Filtré, lavé le résidu insoluble, etc. : $V' = 240^{cc}$. La solution ne coagule pas par la chaleur, ne précipite pas par l'acide nitrique; elle a donné :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}952 \nwarrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}15, \text{ cendres } 0^{gr}{,}007, \; [\alpha]_j = 99^\circ{,}2 \nwarrow.$$

Pour calculer le pouvoir rotatoire de la caséine dissoute ou transformée, les données sont :

$$n = 3{,}82, \; V = 50, \; p' = 1{,}08,$$
$$n' = 5{,}952, \; V' = 240, \; P = 7{,}2, \; P - p' = 6{,}12, \; l = 2.$$
$$[\alpha]_j = \frac{5{,}952 \times 240 - 3{,}82 \times 50}{2 \times 6{,}12} = 101^\circ{,}1 \nwarrow.$$

Partie inattaquée de la caséine de cette opération. — Elle a été mise avec $V = 20^{cc}$ d'un suc gastrique dont la caractéristique était :

$$(\alpha_j = 2^\circ{,}47 \nwarrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc}, \; p = 0^{gr}{,}151, \; [\alpha]_j = 82^\circ \nwarrow)$$

Laissé réagir pendant quarante-huit heures à l'étuve : tout ne s'est pas dissous. Filtré, lavé, etc. $V' = 105^{cc}$. Trouvé :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}91 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}058, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \; [\alpha]_j = 82^\circ{,}3 \searrow.$$

Les données du calcul pour le pouvoir rotatoire de la partie dissoute sont :

$$n = 2{,}47, \; V = 20, \; p' = 0{,}302,$$
$$n' = 1{,}91, \; V' = 105, \; P = 1{,}218, \; P - p' = 0{,}916, \; l = 2.$$
$$[\alpha]_j = \frac{1{,}91 \times 105 - 2{,}47 \times 20}{2 \times 0{,}916} = 82^\circ{,}5 \searrow.$$

B. *Amandine* en poudre grossière, 15 grammes; suc gastrique, $V = 63^{cc}$. Eau, 30^{cc}. Laissé réagir pendant vingt-six heures à 40-45° cent. Tout ne s'est pas dissous. Filtré, lavé, etc. $V' = 200^{cc}$. Il a fallu filtrer et observer à 40° cent., parce que la solution se trouble en se refroidissant et laisse déposer une masse visqueuse. Trouvé pour cette température :

$$\alpha_j = 4^\circ{,}94 \searrow, \; l = 2, \; v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}165, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \; [\alpha]_j = 74^\circ{,}8 \searrow.$$

La solution coagule quelques flocons par la chaleur et précipite légèrement par l'acide nitrique.

Le calcul, sur les données :

$$n = 3{,}82, \; V = 63, \; p' = 1{,}36,$$
$$n' = 4{,}94, \; V' = 200, \; P = 6{,}6, \; P - p' = 5{,}24, \; l = 2,$$

donne pour la partie de l'amandine entrée en solution :

$$[\alpha]_j = \frac{4{,}94 \times 200 - 3{,}82 \times 63}{2 \times 5{,}24} = 71^\circ{,}3 \searrow.$$

Comme on le voit, ce résultat est bien différent de celui que fournit la caséine.

Le produit inattaqué de cette opération a été, à son tour, traité par $V = 20^{cc}$ d'un suc gastrique dont la caractéristique était :

$$(\alpha_j = 2^{\circ},47 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},\ p = 0^{gr},151,\ [\alpha]_j = 82^{\circ} \searrow)$$

le même que pour l'opération parallèle avec la caséine. Laissé réagir pendant quarante-huit heures. Tout ne s'est pas dissous. Filtré, lavé, etc. $V' = 110^{cc}$.

Trouvé :

$$\alpha_j = 3^{\circ},82 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},119,\ \text{cendres } 0^{gr},005,\ [\alpha]_j = 80^{\circ},2 \searrow.$$

Le calcul pour la partie entrée en solution a été fait sur les données :

$$n = 2^{\circ},47,\ V = 20,\ p' = 0,302,$$
$$n' = 3,82,\ V' = 110,\ P = 2,62,\ P - p' = 2,318,\ l = 2.$$
$$[\alpha]_j = \frac{3,82 \times 110 - 2,47 \times 20}{2 \times 2,328} = 80^{\circ} \searrow.$$

Malgré la différence dans le rapport des quantités réagissantes, il est évident que, dans ces résultats, rien ne rappelle la caséine.

C. *Fibrine* humide de bœuf, 68 grammes (sèche, $10^{gr},1$). Eau, 30^{cc}; suc gastrique, $V = 50^{cc}$. Laissé réagir pendant vingt-six heures. Tout n'est pas dissous; ce qui reste est très divisé, foule de fines granulations. Filtré, lavé, etc. $V' = 260^{cc}$. La solution est un peu colorée. Trouvé :

$$\alpha_j = 4^{\circ},492 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},168,\ \text{cendres } 0^{gr},005,\ [\alpha]_j = 66^{\circ},84 \searrow.$$

La solution coagule légèrement par la chaleur et précipite

abondamment par l'acide nitrique. Le calcul a été fait sur les données suivantes :

$$n=3,82,\ V=50,\ p'=1,08,$$

$$n'=4,492,\ V'=260,\ P=8,736,\ P-p'=7,656,\ l=2.$$

$$[\alpha]_j=\frac{4,492\times 260-3,82\times 50}{2\times 7,656}=63^\circ,8 \nwarrow.$$

D. *Gélatine* pure sèche, $7^{gr},3$; suc gastrique, $V=36^{cc}$. Laissé réagir vingt-six heures à 40°. Tout est dissous; rien d'insoluble ne se forme. Volume du liquide filtré et des eaux de lavages réunis : $V'=160^{cc}$. Trouvé :

$$\alpha_j=15^\circ,95 \nwarrow,\ t=14^\circ \text{ cent.},\ l=2,\ v=5^{cc},$$

$$p=0^{gr},232,\ \text{cendres } 0^{gr},008,\ [\alpha]_j=171^\circ,9 \nwarrow.$$

Pour calculer le pouvoir rotatoire des produits transformés de la gélatine, on a les données :

$$n=3,82,\ V=36,\ p'=0,7776,$$

$$n'=15,95,\ V'=160,\ P=7,424,\ P-p'=6,6464,\ l=2.$$

$$[\alpha]_j=\frac{15,95\times 160-3,82\times 36}{2\times 6,6464}=181^\circ,64 \nwarrow.$$

Il est à remarquer que ce pouvoir rotatoire est très rapproché de celui de la gélatine pour la même température; la solution ne gélatinise pas, et la déviation qu'elle imprime au plan de polarisation varie avec la température dans des limites très étendues, comme la gélatine elle-même, de sorte que j'ai cru que la gélatine n'avait pas été affectée. Mais elle est vraiment atteinte. En effet, si l'on ajoute de l'alcool à la solution (3 volumes d'alcool à 96° cent. pour 1 volume), il se fait un précipité qui ne s'agglomère pas en masse, comme le fait une solution de gélatine, mais qui, recueilli et essoré, est pulvérulent; de plus il est intégralement soluble dans l'eau froide.

Ce précipité a pour pouvoir rotatoire :

$$\alpha_j = 13^\circ{,}48 \nwarrow,\ t = 18^\circ,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}173,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}0005,\ [\alpha]_j = 194^\circ{,}8 \nwarrow.$$

La rotation à 40° cent. devient $\alpha_j = 9^\circ{,}4 \nwarrow$ et $[\alpha]_j = 135^\circ{,}9 \nwarrow$.

La matière n'est plus la gélatine, mais la rappelle par la variation de son pouvoir rotatoire avec la température. Les solutions, digérées ou non, des vraies matières albuminoïdes ne varient pas avec la température ou seulement dans des limites négligeables. Je note enfin que le pouvoir rotatoire est un peu plus élevé que celui de la gélatine pour la même température.

E. *Osséine* fraîche, représentant 13 grammes d'osséine sèche à 100° cent., et même suc gastrique, $V = 50^{cc}$. Laissé réagir pendant vingt-six heures à 30-40°. Presque toute l'osséine était dissoute : il reste une masse de granulations moléculaires insolubles.

La filtration est très longue; on ne peut observer que le lendemain, ce qui prolonge la durée de l'action. Volume de la solution et des eaux de lavage réunies : $V' = 200^{cc}$. Trouvé :

$$\alpha_j = 31^\circ{,}33 \nwarrow,\ t = 16^\circ,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$

$$p = 0^{gr}{,}33,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}002,\ [\alpha]_j = 237^\circ{,}3 \nwarrow.$$

Pour calculer les produits de l'osséine transformée, on a les données que voici :

$$n = 3{,}82,\ V = 50,\ p' = 1{,}08,$$

$$n' = 31{,}33,\ V' = 200,\ P = 13{,}2,\ P - p' = 12{,}12,\ l = 2.$$

$$[\alpha]_j = \frac{31{,}33 \times 200 - 3{,}82 \times 50}{2 \times 12{,}12} = 250^\circ{,}62 \nwarrow.$$

Le pouvoir rotatoire varie d'ailleurs avec la température, et on peut remarquer que les nombres précédents sont fort différents de ceux qui ont été obtenus avec la gélatine. Un essai direct prouve,

en effet, que le produit ou les produits de la transformation ne sont pas de la gélatine. La solution digérée a été additionnée d'alcool (2 volumes d'alcool à 96° cent. pour 1 volume). Il s'est fait un précipité volumineux très blanc, lequel, bien lavé à l'alcool et essoré, se dissout dans l'eau froide sans gélatiniser. La solution, observée, a donné :

$$\alpha_j = 20°,1 \searrow, \ t = 15° \text{ cent.}, \ l = 2,$$
$$p = 0^{gr},148, \ v = 5^{cc}, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 339°,5 \searrow.$$

La rotation est, pour $t = 40°$, $\alpha_j = 9°,3 \searrow$ et $[\alpha]_j = 157°,1 \searrow$.

En ajoutant plus d'alcool à la solution d'où l'on a séparé le précipité précédent, il s'en produit un second, moins abondant. Celui-ci, lavé à l'alcool, essoré, se dissout aussi complètement dans l'eau froide. La solution a fourni les résultats suivants :

$$\alpha_j = 20°,78 \searrow, \ t = 17°, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},198, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 262°,3 \searrow.$$

Cette solution donne aussi une rotation variable avec la température.

L'osséine fournit donc des produits qui rappellent l'osséine; elle se modifie pour son compte comme la gélatine : chacune conserve sa personnalité. J'aurais pu montrer, pour tous les exemples précédents, que l'on peut isoler dans chaque opération divers produits à pouvoirs spécifiques. Ainsi se trouve démontré ce fait général : *Chaque matière albuminoïde engendre des produits qui lui sont propres, non seulement par les réactifs ordinaires de la chimie, mais par l'influence du suc gastrique, et la rappellent dans certains cas.* Il est très possible qu'il s'agisse là de dédoublements : des expériences faites sur une plus grande échelle démontreront probablement qu'il y a fixation d'eau et que la somme des produits digérés est plus grande que celle des matières employées dans la digestion. Cette démonstration est réservée au mémoire sur le suc gastrique.

Quoi qu'il en soit, il est bien visible, par ces résultats, que la méthode est bonne, puisque des sucs gastriques aussi différents donnent par le calcul, pour des substances de même nature, des nombres qui convergent vers l'identité et, pour des substances différentes, avec le même suc gastrique, des nombres très essentiellement divers. L'analyse plus détaillée des produits de ces digestions prouve qu'ils ne sont pas formés, pour chaque substance étudiée, d'une matière digérée unique. C'est sous le bénéfice de ces exemples que je donne la liste des résultats calculés de l'action du suc gastrique sur les autres substances que j'ai étudiées dans le même ordre d'idées. Voici le tableau de ces résultats :

POUVOIRS ROTATOIRES CALCULÉS DES PRODUITS DE L'ACTION DU SUC GASTRIQUE SUR DIVERSES MATIÈRES ALBUMINOÏDES, L'OSSÉINE, LA GÉLATINE, ETC.

Suc gastrique et	Primovalbumine	$[\alpha]_j = 42°,3$ à $47°,9$ ↘.
	Secondovalbumine	$[\alpha]_j = 68°,7$ à $49°,8$ ↘.
	Carnalbumine	$[\alpha]_j = 75°,6$ à $83°,1$ ↘.
	Séralbumine	$[\alpha]_j = 63°,9$ ↘.
	Carnisine	$[\alpha]_j = 83°,2$ à $84°$ ↘.
	Fibrine (de bœuf et de porc)	$[\alpha]_j = 63°,8$ à $66°$ ↘.
	Matière du dédoubl[t] de l'hémoglobine	$[\alpha]_j = 83°,2$ ↘.
	Caséine	$[\alpha]_j = 101°$ à $112°$ ↘.
	Amandine	$[\alpha]_j = 71°,3$ à $80°$ ↘.
	Gluten	$[\alpha]_j = 122°,7$ ↘.
	Fibrine de gluten	$[\alpha]_j = 128°,9$ ↘.
	Glutine	$[\alpha]_j = 134°$ à $140°,5$ ↘.
	Ligament jaune de bœuf $t = 13°$ à $14°$ c.	$[\alpha]_j = 134°$ à $167°$ ↘.
	Osséine $t = 16°$	$[\alpha]_j = 250°,6$ à $266°,5$ ↘.
	Gélatine $t = 18°$	$[\alpha]_j = 181°,4$ ↘.
	Tendon de bœuf et de cheval $t = 16°$.	$[\alpha]_j = 207°$ à $251°$ ↘.
	Cartilage costal de veau $t = 18°$	$[\alpha]_j = 135°,8$ ↘.
	Cartilage de raie $t = 16°$	$[\alpha]_j = 74°,3$ ↘.
	Corne de mouton	$[\alpha]_j = 70°,3$ ↘.

J'ai encore étudié d'autres substances sous ce rapport; mais les résultats n'ont pas été calculés comme il a été fait pour ceux-là,

car je n'avais pas encore établi la formule qui m'a permis de les obtenir; mais je peux assurer que la fibrinine se comporte autrement que la fibrine et que la musculine. Et l'analyse détaillée du produit de la digestion d'une matière donnée, comme on en a une idée par ce que j'en ai indiqué pour la gélatine et pour l'osséine, fait encore ressortir davantage les différences. Tout cela permet d'affirmer que, par l'action du suc gastrique *in vitro*, chaque matière albuminoïde a sa manière d'être individuelle. Les mots de *peptone*, *parapeptone*, *métapeptone*, sont sans valeur et consacrent des erreurs; ils expriment d'autant moins des réalités exactement définies qu'on n'a guère opéré que sur des mélanges.

Le substantif *albuminose*, proposé par M. Mialhe pour désigner la substance, *supposée unique*, de la digestion des albuminoïdes et qui a la priorité sur *peptone*, appliqué aux produits de la transformation de l'albumine par le suc gastrique, est évidemment plus précis, mais il ne peut pas être employé génériquement. Puisqu'il est démontré que chaque matière albuminoïde subit, dans la digestion gastrique, des transformations qui lui sont propres, ne convient-il pas de suivre l'exemple de M. Mialhe, et de désigner l'ensemble des produits de ces transformations par le nom de la substance digérée terminé en *ose?* Une telle nomenclature exprimerait mieux la réalité expérimentale. Par exemple, *primovalbuminoses*, *carnisinoses*, *musculinoses*, *fibrinoses*, *caséinoses*, *glutinoses*, *osséinoses*, etc., désigneraient très exactement ce dont on veut parler.

CHAPITRE QUINZIÈME.

DE L'ORIGINE DE LA FIBRINE, DE SA NATURE ET DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES QUI RÉSULTENT DE SA PUTRÉFACTION.

Les expériences exposées dans les chapitres précédents me paraissent avoir définitivement ruiné l'hypothèse de *l'unité substantielle* des matières albuminoïdes. La notion ancienne de *la pluralité spécifique* de ces substances est désormais fondée sur des faits vérifiables et contrôlables. Loin de réduire à l'unité le groupe si naturel de ces matières, la méthode de démonstration qui a été suivie obligera d'en augmenter encore le nombre des espèces.

Il était admis que les divers termes classiques du groupe pouvaient se convertir l'un en l'autre, sous l'influence des réactifs. Or il résulte de l'expérience que, dans le laboratoire du chimiste, aucun agent chimique, acide ou base, n'est capable d'opérer cette conversion; au contraire, chaque espèce définie subit des transformations qui lui sont particulières et souvent la caractérisent.

Il en a encore été ainsi de l'influence d'un agent formé par l'organisme pendant la vie : le suc gastrique. Chaque espèce a également fourni des produits de transformation qui lui sont propres.

Et il est résulté, de recherches postérieures au dépôt du mémoire, que les microzymas gastriques agissent de la même manière que le suc gastrique [1].

Enfin des études entreprises avec les microzymas pancréatiques ont démontré à leur tour la *pluralité spécifique* et de notables différences entre les produits de la digestion pancréatique et de la digestion gastrique [2]. M. J. Béchamp a confirmé ces résultats en

[1] *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, t. XCIV, p. 582 et 879.

[2] *Ibid.*, t. XCII, p. 142.

étudiant les produits des digestions d'albuminoïdes définies par la pancréazymase[1].

Mais il pouvait en être autrement des transformations qui s'accomplissent sous l'influence des organismes microscopiques qui agissent dans la putréfaction des albuminoïdes.

J'ai rapporté (p. 64) une expérience significative : du blanc d'œuf, exposé, en solution aqueuse filtrée, pendant six mois, au contact de l'air, avait conservé, avec son pouvoir rotatoire, l'ensemble de ses autres propriétés. Il n'en a pas été de même de la fibrine.

En terminant le chapitre consacré à cette dernière substance, j'ai renvoyé à celui-ci l'étude des substances albuminoïdes qui se forment quand elle est abandonnée, sous l'eau, au contact de l'air, et qu'elle se putréfie.

Plusieurs savants se sont occupés de ce sujet.

Gay-Lussac avait noté que la fibrine, abandonnée à elle-même avec de l'eau renouvelée de temps en temps, se corrompt et finit par disparaître presque tout entière[2].

D'autres savants ont étudié les corps en lesquels se résout la fibrine dans l'expérience de Gay-Lussac.

Parmi les produits de la transformation on admet généralement qu'il existe un corps, coagulable par la chaleur, qui possède avec la composition les caractères de l'albumine. A ce sujet, M. Ad. Würtz s'exprime comme ceci :

« Si l'on abandonne la fibrine à l'air pendant les chaleurs de l'été, elle se liquéfie complètement au bout de huit jours. Le liquide répand une odeur de fromage pourri et se coagule par la chaleur. Cette dernière propriété est due à l'albumine qu'il contient, et qu'on peut isoler facilement en précipitant la liqueur étendue par le sous-acétate de plomb, lavant le dépôt et le dé-

[1] *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, t. CXIV, p. 883.

[2] *Annales de chimie et de physique*, t. IV, p. 71, et *Traité de chimie* de Thénard, t. IV, p. 565 (1835).

IMPRIMERIE NATIONALE.

composant par un courant d'acide carbonique. On obtient ainsi une dissolution coagulable par la chaleur, qui présente tous les caractères de l'albumine [1]. »

M. Gunning a même trouvé que l'albumine ainsi produite par la fibrine donne naissance à une *espèce de caséine* qui ne diffère de la caséine ordinaire qu'en ce que sa solution, évaporée à l'air, *ne forme pas* de pellicules.

Je n'étudierai pas les autres produits qui naissent pendant cette putréfaction. Plusieurs savants y ont trouvé, outre l'acide butyrique, l'acide valérique, la leucine, etc., c'est-à-dire généralement les mêmes composés volatils ou cristallisables qui se forment dans la putréfaction des matières animales.

Mais il y avait un très grand intérêt, même physiologique, à étudier de plus près les faits qui ont conduit les auteurs à conclure à la transformation de la fibrine en albumine ou en caséine.

Leur observation attentive m'a fourni de nouveaux arguments à l'appui de la théorie de *la pluralité spécifique* contre le système de *l'unité substantielle.* En réalité, non seulement elle ne se transforme pas en albumine ou en caséine par sa liquéfaction ou sa putréfaction; elle peut produire plusieurs substances analogues, mais aucun terme que l'on soit autorisé à identifier avec l'un quelconque des corps incomplexes que j'ai isolés des matières albuminoïdes naturelles, ou qui se produisent dans les transformations que j'ai étudiées.

L'intérêt physiologique m'a porté à tenter de résoudre une question qui n'a guère préoccupé les auteurs des recherches que je viens de résumer.

Il s'agit de savoir pourquoi la fibrine se liquéfie ou se putréfie quand elle est humide et non bouillie.

Autrefois on aurait cherché l'explication dans l'altérabilité spontanée des matières albuminoïdes ou, avec Liebig, dans l'oxygène atmosphérique comme premier moteur de l'altération; au-

[1] Ad. Würtz, *Sur la transformation de la fibrine en acide butyrique* (*Comptes rendus*, t. XVIII, p. 704).

jourd'hui on admettrait volontiers pour unique cause l'influence des germes de l'air. Mais l'une et l'autre explication sont inadmissibles; en réalité, et sans nier le rôle et l'influence incontestée des germes de l'air, je crois qu'il est possible de démontrer que la fibrine contient l'agent de sa propre liquéfaction et putréfaction. Et je distingue la liquéfaction de la putréfaction, car la fibrine peut se transformer en produits solubles sans se putréfier.

La solution du problème serait sans doute rendue plus facile si nous connaissions mieux l'origine et la nature de la fibrine.

Bien des suppositions ont été faites à ce sujet; toutes admettent que la fibrine isolée est un principe immédiat, au même titre que la caséine, par exemple. Parmi ces suppositions, toutefois, il en est une qui me paraît plus acceptable que les autres : c'est celle qui regarde la fibrine comme n'étant pas en état de véritable dissolution dans le sang. Cette opinion est la plus conforme aux faits du chapitre septième de ce Mémoire, où je me suis séparé de l'opinion commune, en essayant de faire admettre que, loin d'être un principe immédiat purement chimique, elle est une sorte de fausse membrane à microzymas.

Ce point de vue, j'ai essayé de le fortifier par de nouvelles expériences. S'il était fondé, tout deviendrait clair dans l'histoire de la fibrine, non seulement au sens chimique, mais au sens physiologique, et l'explication de sa fluidification aussi bien que de sa putréfaction serait très simple. C'est pourquoi, avant de décrire les produits albuminoïdes de la putréfaction de la fibrine, il faut connaître l'origine et la nature physiologique de celle-ci.

Origine et nature physiologique de la fibrine. — J'ai dit que, parmi les suppositions concernant l'état de la fibrine dans le sang, il y en a une qui la considère comme n'y étant pas en état de véritable dissolution. C'est la manière de voir de M. Dumas. En effet, dans deux circonstances, l'illustre chimiste s'est exprimé comme ceci :

« Aucune des propriétés de la fibrine ne nous donne le moyen

d'expliquer l'état sous lequel elle existe dans le sang. La fibrine n'a pu être ramenée à cet état par aucun procédé, jusqu'à présent. En effet, le sang renferme de la fibrine liquide et coagulable spontanément. Tout porte à penser que cette fibrine du sang n'y est pas en dissolution, mais qu'elle s'y trouve seulement dans un état de division extrême, qui se maintient tant que le liquide est en mouvement, mais qui, dans le liquide en repos, cesse presque tout à coup, par suite de la disposition qu'ont les particules de fibrine à se réunir en un réseau fibreux ou membraneux[1]. »

« Le sang.... tient une quantité de fibrine spontanément coagulable en suspension, ou dans un état si voisin de la dissolution, que celle-ci paraît y être véritablement dissoute; elle s'y trouve à un état coulant particulier, analogue à celui que présente l'amidon avec l'eau dans les dissolutions aqueuses d'amidon[2]. »

Il y a là deux idées qui se complètent; dans la première, la fibrine, supposée insoluble, existe dans le sang sous un état de grande division, qui explique son facile transport pendant la circulation, en même temps que les globules qui empêchent ces molécules de se réunir; dans la seconde, la fibrine est toujours en suspension, mais dans un état de quasi-dissolution semblable à celui qu'affecte l'empois d'amidon délayé dans beaucoup d'eau. Et il n'y avait alors aucun autre moyen d'expliquer rationnellement la coagulation du sang au sortir des vaisseaux : en effet, si la fibrine existait dans le sang à l'état d'une substance douée d'une solubilité absolue, la coagulation serait un effet sans cause.

A l'époque où M. Dumas écrivait ce que je viens de transcrire, on ne connaissait pas d'autres éléments anatomiques figurés dans le sang que les globules. Or il existe quelque chose de plus : les microzymas sanguins. Mes études sur la fibrine me les avaient fait admettre, et nous les y avons découverts, M. Estor et moi, et cette découverte a été confirmée par M. Tiegel. Ce sont eux qui expli-

[1] Dumas, *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. VII, p. 451 (1844).
[2] *Id. ibid.*, t. VIII, p. 478 (1846).

quent la formation et la constitution avec certaines propriétés de la fibrine.

Mais revenons en peu de mots sur quelques propriétés constatées de la fibrine. Des faits du chapitre septième il résulte que :

1° La fibrine ne se dissout pas dans l'acide acétique ou le chlorhydrique, comme le ferait un principe immédiat;

2° Dans la solution chlorhydrique l'analyse révèle l'existence d'une substance soluble dans l'eau et d'une substance insoluble;

3° Une partie de la fibrine refuse de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique;

4° La fibrine fluidifie l'empois de fécule et dégage l'oxygène de l'eau oxygénée;

5° Ces deux propriétés appartiennent exclusivement à la partie de la fibrine que l'acide chlorhydrique ne dissout pas : aux granulations moléculaires;

6° La fibrine qui a subi l'ébullition dans l'eau ne fluidifie plus l'empois et ne décompose plus l'eau oxygénée;

7° Les granulations moléculaires humides, isolées de la fibrine, qui ont subi l'action d'une température de cent degrés ont perdu les mêmes propriétés.

La fibrine doit donc les deux propriétés singulières de décomposer l'eau oxygénée et de fluidifier l'empois aux granulations moléculaires qu'on en peut isoler.

Et le fait que les granulations moléculaires dont il s'agit perdent ces deux propriétés par l'action de la chaleur, aussi bien que la fibrine elle-même, n'a d'explication que si l'on admet qu'elles sont quelque chose d'organisé, de plus ou moins semblable à ce que l'on appelle ferments organisés. Voilà pourquoi je les ai nommées *microzymas*.

On peut donner une démonstration directe que ces microzymas sont vraiment organisés. En effet, la fibrine préparée avec le plus

grand soin que l'on fait agir sur l'empois, et qui le fluidifie, laisse bientôt apparaître des bactéries, même en présence de l'acide phénique à dose non coagulante. Les microzymas isolés de la fibrine deviennent, par évolution, bactéries dans les mêmes conditions. Or ce qui par évolution devient bactérie est évidemment organisé.

Voici maintenant quelques expériences établissant nettement que la fibrine doit la propriété de décomposer l'eau oxygénée aux microzymas qu'elle contient.

I. *Une fibrine sans microzymas ne dégage pas d'oxygène du bioxyde d'hydrogène.* — J'ai essayé de démontrer directement cette proposition.

Pour obtenir de la fibrine sans microzymas, j'ai reçu, au sortir de la veine, le sang d'un mouton, à l'abattoir, dans quatre volumes d'une solution saturée de sulfate de soude. Le dépôt des globules étant en grande partie effectué, la liqueur surnageante a été jetée sur des filtres garnis de sulfate de baryte très divisé, afin d'obtenir des liquides dépourvus de particules organisées. Dans les liqueurs filtrées d'une limpidité absolue, l'agitation détermina tout à coup la séparation d'une petite masse de fibrine d'une blancheur éclatante.

Cette fibrine, étant bien lavée à l'eau distillée, à été mise dans une cloche graduée, sur le mercure, avec 10^{cc} d'eau oxygénée à 6 volumes. Après une heure de contact, il ne s'était pas dégagé une seule bulle de gaz; vingt-quatre heures après, la fibrine était dissoute, et six jours plus tard il y avait à peine un demi-centimètre cube de gaz dégagé, la quantité qu'en dégagerait le mercure tout seul.

II. *Les microzymas du sang décomposent l'eau oxygénée.* — A propos de mes recherches sur la matière colorante rouge, j'ai observé que le sang peut être mêlé avec l'alcool faible sans se coaguler, qu'il ait été défibriné ou non.

On peut impunément mêler un volume de sang, au sortir de la veine, avec deux volumes d'alcool à 35° ou 40° centésimaux : il ne se forme pas de caillot et ne se sépare point de fibrine. Les globules se détruisent rapidement, et l'on obtient une solution en apparence complète. Mais la solution rouge laisse peu à peu déposer un précipité blanc; celui-ci est lavé, par décantation d'abord et ensuite sur le filtre, avec de l'alcool à 30 degrés et enfin avec de l'eau. La matière blanche se résout, sous le microscope, en granulations moléculaires mêlées des débris des globules détruits; on l'agite avec l'éther pur pour la dégraisser; après quoi, elle est encore lavée à l'eau. C'est dans cet état que la matière a été mise en contact avec l'eau oxygénée. Un centimètre cube de la masse humide a été mis avec deux centimètres cubes d'eau oxygénée neutre à 15 volumes, dans un tube gradué sur le mercure. En douze heures il a été dégagé 26^{cc} d'oxygène pur.

III. *Les enveloppes des globules du sang décomposent l'eau oxygénée.* — Lorsqu'on examine le sang défibriné au microscope, il n'est plus possible d'y reconnaître autre chose de figuré que les globules. Un volume de sang bien exactement défibriné, et passé par un linge très fin pour enlever toute trace de fibrine, est mêlé, comme ci-dessus, avec deux volumes d'alcool de même concentration. Les mêmes phénomènes se produisent, et un précipité blanc se dépose; il est recueilli et traité comme le précipité obtenu avec le sang non défibriné. Un centimètre cube de ce produit, essoré humide, a dégagé 23^{cc} d'oxygène de 2^{cc} d'eau oxygénée à 15 volumes.

Les expériences II et III ont été faites avec le sang du même mouton, saigné à l'abattoir. $1,000^{cc}$ du sang non défibriné ont produit $7^{gr},07$ de matière séchée à 100°; $1,000^{cc}$ du même sang défibriné n'en ont donné que $1^{gr},82$; ce dernier poids, qui peut être considéré comme étant celui des enveloppes des globules, étant soustrait du précédent, qui selon moi représente les microzymas du sang et les globules, donne pour différence $5^{gr},25$, qui

peut être regardée comme le poids de la fibrine d'une saignée générale du mouton.

Je n'examine pas en quoi ces trois expériences sont contraires à celles de Denis ou à l'hypothèse d'une matière fibrinogène; mais il me semble qu'elles sont dans le sens de la manière de voir de M. Dumas : le sang contient vraiment des particules excessivement ténues en suspension et une matière douée d'une solubilité passagère, même en présence du sulfate de soude. C'est du conflit de ces particules très ténues et de la substance transitoirement soluble que naît la fibrine. La propriété de décomposer l'eau oxygénée est communiquée à la fibrine membraneuse par les microzymas du sang.

Il s'agit de démontrer que ces microzymas, comme ceux de la fibrine, décomposent l'eau oxygénée en perdant quelque chose de leur substance.

La fibrine ne décompose pas indéfiniment l'eau oxygénée; elle perd de sa substance en opérant cette décomposition en même temps que la propriété de fluidifier l'empois de fécule. — Thénard avait conclu de ses recherches que la fibrine et les tissus organiques décomposent l'eau oxygénée, « sans rien céder de leurs principes, sans absorber la plus petite quantité d'oxygène, sans éprouver par conséquent la moindre altération apparente, » mais, ajoutait-il, « quand le bioxyde n'est pas très concentré. »

Le rapprochement fait par Thénard de la fibrine et des tissus organiques est très digne d'attention. L'illustre chimiste ayant constaté l'action décomposante de la fibrine, qu'avec tout le monde il regardait comme un principe immédiat, fut très frappé qu'elle se comportât de la même manière que le tissu du poumon, du rein, du foie ou de la rate. Il ne faut pas s'imaginer, toutefois, que les principes vraiment immédiats du sang soient tous dépourvus de cette propriété. Je me suis assuré que le sérum sanguin, passé sur des filtres garnis de sulfate de baryte, afin d'éliminer absolument toute particule figurée, ne dégage pas d'oxygène du

bioxyde d'hydrogène. Mais l'hémoglobine, même isolée chimiquement de l'hémoglobinate de plomb, absolument dépourvue de structure par conséquent, opère ce dégagement avec beaucoup d'énergie, même après que, coagulée à l'ébullition, elle a été chauffée à 100° jusqu'à siccité; et il en est de même de l'hématosine isolée de cette hémoglobine. Il y a donc cette différence, entre la fibrine et l'hématosine, que la première, après l'ébullition, n'opère plus le dégagement d'oxygène, tandis que la seconde continue de l'opérer.

Quoi qu'il en soit de ces observations, c'est certainement en tant que tissu organique qu'agit la fibrine, et si Thénard n'a pas constaté d'absorption d'oxygène ni perte de substance dans son action décomposante, cela peut tenir ou bien à ce que l'absorption n'est pas mesurable, ou qu'il a opéré sur de petites quantités. Je n'ai pas cherché à mesurer l'oxygène absorbé, s'il y en a, mais à constater ce que la fibrine perd. Voici l'expérience:

30^{gr} de fibrine humide absolument blanche et récente sont traités trois fois de suite par 60^{cc} d'eau oxygénée à $12,5^{vol}$ d'oxygène, absolument privée d'acide sulfurique libre et neutre.

Dans le premier traitement, le dégagement d'oxygène a été assez rapide; il a été plus lent, mais encore complet, dans le second. Le troisième traitement a duré vingt-quatre heures; à la fin il ne se dégageait plus sensiblement de gaz. La fibrine pouvait être considérée comme ayant perdu son énergie, après avoir dégagé, dans l'intervalle de quarante-huit heures, environ $1,600^{cc}$ d'oxygène des 180^{cc} d'eau oxygénée employée. Les liqueurs exactement séparées de la fibrine exprimée et filtrées ont été évaporées au bain-marie, et le résidu séché à 100°.

Matière résidu de l'évaporation, séchée à 100°....	$0^{gr},20$
Cendres après l'incinération....................	0 ,04
Matière organique perdue par la fibrine.........	0 ,16

La fibrine humide a donc perdu 0.53 pour 100. En rapportant

IMPRIMERIE NATIONALE.

la perte à la fibrine sèche, cela représente près de 2.7 pour 100, ce qui est considérable.

La fibrine qui a subi ce traitement :

1° Ne décompose plus l'eau oxygénée;

2° Ne fluidifie plus l'empois d'amidon; après huit jours de séjour à l'étuve, la masse était aussi consistante qu'au début, tandis que, dans les mêmes conditions, la fibrine de la même masse opérait la fluidification dans six à huit heures;

3° Ne donne plus de bactéries par son séjour prolongé dans l'empois, quand on évite l'arrivée des microzymas atmosphériques.

Les microzymas de la fibrine qui ont cessé de décomposer l'eau oxygénée ont perdu de leur substance et ne fluidifient plus l'empois. — 6^{gr} de microzymas de la fibrine, bien débarrassés d'acide chlorhydrique par un lavage soigné, en pâte molle, sont traités, comme la fibrine, par un excès d'eau oxygénée. Les liqueurs, filtrées, évaporées, etc. ont donné :

Matière organique cédée par les microzymas, séchée à 100°, cendres déduites, 0^{gr},06.

Les microzymas humides ont donc perdu 1 pour cent de leur substance organique. Après ce traitement, ils ne décomposent plus le bioxyde, ne fluidifient plus l'empois et n'évoluent plus pour devenir bactéries.

Les microzymas du sang qui ont subi l'action d'un excès d'eau oxygénée ont perdu de leur substance et ne fluidifient plus l'empois. — 1^{gr},2 de ces microzymas lavés à l'éther et à l'eau, humides, sont mis avec 30^{cc} d'eau oxygénée à 11 volumes. Après vingt-quatre heures l'action décomposante avait cessé, et il y avait un excès de bioxyde. La liqueur filtrée, évaporée, a donné :

Matière organique, cendres déduites, après dessiccation à 100°, 0^{gr},059.

Les microzymas restés sur le filtre ne décomposent plus l'eau oxygénée, ne liquéfient pas l'empois et ne deviennent pas bactéries dans l'espace de quatre-vingt-seize heures.

Les microzymas fibrineux ou du sang qui ont épuisé leur action décomposante sur le bioxyde d'hydrogène ne fluidifient plus l'empois; mais la réciproque n'est pas vraie : ceux qui ont fluidifié l'empois sont encore capables de dégager l'oxygène de l'eau oxygénée.

L'eau oxygénée détruit donc, dans la fibrine et dans les microzymas fibrineux, la substance dont l'activité zymasique opère la fluidification de la fécule dans l'empois. Mais il ne faudrait pas se hâter de généraliser : la levure de bière décompose aussi l'eau oxygénée, mais sa propriété d'intervertir le sucre de canne n'est pas pour cela tarie, ni même celle d'agir comme ferment alcoolique : elles sont seulement amoindries.

Il me paraît évident que la double fonction possédée par les microzymas de la fibrine du sang, de décomposer l'eau oxygénée et de liquéfier l'empois, est sous la dépendance d'une influence qui tient à l'organisation, bien qu'elle soit d'ordre purement chimique, de la même manière que la propriété de la levure de bière d'intervertir le sucre de canne est le fruit de l'organisation et de la vie du globule de cette levure, dans laquelle se forme la zythozymase, l'agent chimique de l'interversion. A mes yeux, ainsi que je l'ai expliqué à propos des microzymas du jaune d'œuf, les microzymas fibrineux fluidifient l'empois par une zymase qu'ils sécrètent et que l'eau oxygénée détruit.

La notion nouvelle ainsi expérimentalement mise en évidence expliquera comment la liquéfaction de la fibrine peut s'accomplir à l'abri de l'air, sans l'intervention des ferments qu'il charrie, mais par des ferments essentiellement, nécessairement contenus en elle, quand elle a été obtenue par le battage, et qu'elle tire du sang dont elle provient.

Mais avant de fournir cette démonstration, il faut montrer que la matière albumineuse formée par la fibrine, quand elle se pu-

tréfie dans les expériences des auteurs, n'est ni la caséine, ni l'albumine ou les albumines du blanc d'œuf : elle n'est pas même unique.

I. *Des matières albumineuses formées pendant la putréfaction de la fibrine dans les expériences des auteurs.* — La fibrine de sang de bœuf, bien blanche, a été abandonnée sous l'eau dans un vase à précipités couvert. C'était en été. La liquéfaction étant accomplie, la surface de la masse liquide incolore était couverte d'une pellicule formée par un amas de vibrioniens. La liqueur filtrée répandait une odeur infecte de scatol; elle coagulait par la chaleur; mais, au lieu de coaguler ainsi la matière albumineuse, je l'ai précipitée par une quantité suffisante d'alcool concentré. Le précipité, abondant, est blanc mat. Il a été recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool plus faible, essoré et repris par l'eau. La plus grande partie entre en solution; ce qui ne se dissout pas se ramasse sur le filtre en une masse demi-transparente.

A. *Partie soluble dans l'eau.* — La matière en est reprécipitée par l'alcool. Le nouveau précipité étant bien essoré se partage encore en deux : une partie définitivement soluble (a) et un produit insoluble (a').

(a) La solution a été observée. Trouvé :

$$\alpha_j = 1^\circ{,}66 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}251,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}0005,\ [\alpha]_j = 33^\circ{,}07 \searrow.$$

La solution coagule aisément par la chaleur.

(a') La partie insoluble a été traitée par le carbonate d'ammoniaque. La matière se partage encore en deux : (a'') une partie soluble dans le carbonate d'ammoniaque, qui en peut être reprécipité par l'acide acétique, et (a''') une partie insoluble.

(a'') La solution ammoniacale a fourni le pouvoir rotatoire suivant :

$$\alpha_j = 2°,4 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},331, \text{ cendres nulles}, \ [\alpha]_j = 36°,2 \searrow.$$

(a''') Le produit insoluble dans le carbonate d'ammoniaque a été bien lavé avec la solution alcaline, puis à l'eau. La nouvelle substance se dissout aisément dans l'acide acétique à trois ou quatre équivalents d'eau et à froid. Trouvé, après la destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°,11 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},170, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 62° \searrow.$$

B. *Partie insoluble dans l'eau.* — Elle présente quelques particularités singulières. Elle se dissout dans le carbonate d'ammoniaque. En vue de la purifier, je la reprécipite par l'alcool, pour la laver à l'éther. Après ce traitement, elle est devenue insoluble dans la carbonate d'ammoniaque, même additionné d'ammoniaque caustique. La matière étant bien lavée à l'eau se dissout aisément dans l'acide acétique. Après l'avoir séparée de la solution par l'ammoniaque et l'avoir encore bien lavée à l'eau, je l'ai observée en solution acétique. Après destruction de la combinaison et dessiccation à 140°, j'ai trouvé :

$$\alpha_j = 4°,33 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},31, \text{ cendres } 0^{gr}001, \ [\alpha]_j = 69°,8 \searrow.$$

Cette substance était capable de fixer 13 pour 100 d'acide acétique $C^4H^3O^3, HO$.

J'ai analysé le produit d'une autre putréfaction par l'emploi de l'extrait de saturne et de l'extrait de saturne ammoniacal; les résultats ont été dans le même sens et ne présentent pas d'intérêt.

Il est évident que le phénomène est plus compliqué qu'on ne

l'a pensé, et qu'il ne se forme là rien qui puisse être assimilé à l'albumine ou à la caséine.

Dans l'opération précédente le contact de l'air n'a pas été empêché, et rien n'a été tenté pour annihiler l'action des ferments atmosphériques. Il est donc permis de soutenir que les substances albumineuses dont la présence y a été constatée sont le résultat de la transformation de la fibrine par l'influence combinée de l'oxygène et des ferments atmosphériques. En est-il vraiment et nécessairement toujours ainsi?

A priori, on ne peut pas se procurer de la fibrine qui n'ait pas eu le contact de l'air. Il serait donc toujours possible de croire que les transformations observées sont le fait des germes atmosphériques, si, par quelque moyen, on ne parvenait pas à annihiler l'influence de ces germes. Or, heureusement, ce moyen existe : pour tarir la fécondité des germes de l'air, il suffit d'introduire dans les solutions une quantité convenable de créosote ou d'acide phénique à dose non coagulante.

II. *De l'influence de la créosote ou de l'acide phénique sur la transformation de la fibrine par l'acide chlorhydrique.* — Le tableau des pouvoirs rotatoires du blanc d'œuf (chapitre premier) contient deux déterminations obtenues avec des solutions de blanc d'œuf qui avaient séjourné au contact de l'air, l'une pendant quinze jours, l'autre pendant six mois. Il résulte de ces déterminations que le séjour à l'air n'altère pas les albumines du blanc d'œuf; mais c'est à la condition que les solutions soient soigneusement filtrées et ensuite additionnées d'une ou deux gouttes de créosote ou d'acide phénique par 100^{cc}. Il a été démontré que cette addition empêche la fécondité des germes, et que l'on peut conserver ainsi inaltérées les solutions bien filtrées des substances les plus altérables. L'explication de ces faits a été donnée il y a longtemps [1]. Ces agents empêchent l'évolution et la multiplication des microzymas atmo-

[1] Lettre de M. A. Béchamp à M. Dumas (*Annales de chimie et de physique* (4), t. VI, p. 248).

sphériques, mais ne font que ralentir, sans l'annihiler, l'activité des microzymas des tissus organisés. Si donc les microzymas de la fibrine sont la cause des transformations que subit la fibrine par l'acide chlorhydrique, l'acide phénique les ralentira, mais ne les supprimera pas; enfin si, par la chaleur, on tue ces microzymas, la fibrine ne devra pas se dissoudre dans les conditions où la dissolution s'opère.

Voici les expériences.

Le 12 juillet, on met en expérience :

1. Fibrine récente humide, 150gr; acide chlorhydrique à deux millièmes, 2 litres;

2. Fibrine de la même masse, 150gr; 2 litres du même acide; acide phénique, 40 gouttes;

3. Fibrine de la même masse, 150gr; 2 litres du même acide; acide phénique, 60 gouttes;

4. Fibrine de la même masse, 150gr; mise à bouillir pendant deux minutes dans deux litres d'eau; laissé refroidir et ajouté 4 grammes d'acide chlorhydrique fumant.

La température, pendant la durée de l'expérience, varie de 24 à 28 degrés.

Le 13 juillet, la fibrine, gonflée, présente le même aspect dans les trois premières fioles.

Le 14, la consistance est moindre dans le n° 1.

Le 15, le n° 1 est presque liquéfié; le n° 2 n'est pas liquéfié; le n° 3 est très épais.

Le 16, le n° 1 est complètement liquide; le n° 2 est fluidifié, mais encore mucilagineux; le n° 3 est encore épais.

Le 18, les nos 1, 2 et 3 sont uniformément liquides et fournis-

sent à l'analyse les résultats connus. Le n° 4 est dans le même état que le 12. La fibrine, non gonflée, reste dans le liquide acide sous l'apparence de filaments blanc mat.

Donc l'acide phénique, qui empêche l'altération de l'albumine, de la gélatine, en général des matières albuminoïdes isolées pures, et des solutions les plus altérables, retarde la dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique.

J'ai déjà fait pressentir ce résultat, au chapitre de la *fibrine,* en faisant remarquer que cette substance ne se dissolvait pas dans l'acide chlorhydrique comme le ferait un principe immédiat. Pourquoi la dissolution est-elle fonction du temps? La caséine se dissout immédiatement dans l'acide chlorhydrique, sans que le temps doive être considéré comme une fonction du phénomène, ni, jusqu'à un certain point, la température; l'acide phénique ou la créosote, d'ailleurs, ne retardent en aucune façon la dissolution : bref, la caséine ne met pas plus de temps à se dissoudre dans l'acide chlorhydrique à deux millièmes que n'en met la gomme pour se dissoudre dans l'eau. La caséine humide peut être chauffée à 100°, et sèche jusqu'à 130°, pendant quelque temps, sans perdre sa solubilité, dans l'acide chlorhydrique étendu.

Pourquoi la fibrine ne se dissout-elle pas immédiatement? Pourquoi faut-il faire intervenir la durée et une certaine température? Pourquoi bouillie, même avec le temps, ne se dissout-elle pas? Dans l'expérience n° 4, des moisissures se sont développées, abondantes, qui n'ont pas apparu dans les autres, et pourtant la fibrine ne s'est pas dissoute.

La réponse à ces questions se trouve dans ce qui a été dit de l'origine et de la constitution histologique de la fibrine, qui, loin d'être un principe immédiat, est une fausse membrane à microzymas. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique est fonction du temps et d'une certaine température, parce qu'elle est le résultat d'une véritable fermentation dont les microzymas fibrineux sont les ferments. Voilà pourquoi la fibrine dissoute dans l'acide chlorhydrique s'est trouvée réduite en plusieurs termes et qu'outre la

fibrimine et la fibrinine, elle en produit encore d'autres que je n'ai pu définir.

La fibrine bouillie n'a pas été dissoute, malgré le temps et la température, parce que l'ébullition a supprimé l'activité transformatrice de ses microzymas, comme elle annihile leur action décomposante à l'égard de l'eau oxygénée et fluidifiante à l'égard de l'empois.

Oui, la fibrine contient en elle les agents de ses propres transformations. La preuve sera acquise, à mes yeux incontestable, par l'étude du mécanisme de la formation des albumines fibrineuses dans la putréfaction.

Au début de ce chapitre, il a été dit que la fibrine peut se transformer en produits solubles, sans phénomène de putréfaction, c'est-à-dire sans la formation de produits fétides. C'est grâce à l'acide phénique que la démonstration a pu être fournie; mais, pour n'être pas la putréfaction, le phénomène n'en a pas moins tous les caractères d'une véritable fermentation.

III. *Transformation spontanée de la fibrine au contact de l'air, en présence de l'acide phénique.* — La fibrine très blanche, environ 300gr, humide, a été introduite dans l'eau phéniquée à trois gouttes par 100cc, de manière qu'elle y fût complètement immergée. Le vase à précipités qui la contenait était simplement fermé par un papier. La température ambiante avait varié de 15° à 25°. Dans les conditions de cette expérience une gelée de gélatine ne se fût pas liquéfiée; une solution d'albumine se fût conservée. Or, au bout d'un mois à cinq semaines, la fibrine était dissoute, à l'exception d'un dépôt blanc, dense, occupant le fond du vase. Pas d'odeur de putréfaction; l'odeur phénique est seule perçue.

J'ai étudié séparement le dépôt insoluble et la liqueur surnageante, pour en caractériser les matières albuminoïdes.

A. *Matières albuminoïdes de la partie dissoute.* — La liqueur, filtrée, est peu colorée, si peu qu'il est possible de prendre le pouvoir

rotatoire de l'ensemble des parties solubles qu'elle contient. En effet, après concentration à basse température, car la chaleur la coagule, la solution a fourni le résultat suivant :

$$\alpha_j = 3^\circ,35 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},571,\ \text{cendres}\ 0^{gr},024,\ [\alpha]_j = 29^\circ,34 \searrow.$$

Les produits dissous ne sont donc pas les mêmes qui se forment sous l'influence de l'acide chlorhydrique. La solution se coagule en masse déjà à 60-65 degrés, bien avant l'albumine proprement dite; d'ailleurs le produit de la dessiccation se colore en rouge brun à 130°, ce que ne fait pas l'albumine.

La solution contient une zymase, car elle fluidifie l'empois et peut le saccharifier, quoique lentement.

La solution a été analysée en la précipitant successivement par l'acétate basique de plomb et par l'extrait de saturne ammoniacal.

a. Produits albuminoïdes isolés du précipité par le sous-acétate de plomb. — Le précipité plombique, décomposé par un courant d'acide carbonique, fournit une solution contenant peu de matière; cette solution est précipitée par l'alcool; le précipité essoré est presque complètement soluble dans l'eau ammoniacale :

a'. Pouvoir rotatoire de la substance isolée par l'acide carbonique, en solution ammoniacale :

$$\alpha_j = 1^\circ,22 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},125,\ \text{cendres}\ 0^{gr},0005,\ [\alpha]_j = 48^\circ,8 \searrow.$$

La solution ammoniacale forme pellicule comme une solution de caséine par l'évaporation à l'air; traitée par le réactif de Millon, elle donne la coloration rouge; le résidu évaporé répand à l'incinération l'odeur de corne brûlée.

La substance précipitée par l'alcool se dissout également dans l'acide acétique, et cette solution précipite par l'acide métaphosphorique.

Parmi ces propriétés, il y en a qui conviennent à la caséine et à l'albumine, mais la substance isolée n'est évidemment ni l'une ni l'autre.

La partie du précipité plombique non décomposée par l'acide carbonique, étant bien lavée, est traitée par le carbonate d'ammoniaque. On obtient ainsi une solution brune qui, exactement saturée par l'acide acétique, ne fournit aucun précipité; mais l'addition de l'alcool en excès en donne un, presque blanc, et une eau mère alcoolique brune. Le précipité, bien lavé à l'alcool, essoré, se dissout en partie dans l'eau; la plus grande partie y est insoluble.

a'. Pouvoir rotatoire de la partie soluble dans l'eau de la substance séparée par le carbonate d'ammoniaque. — La solution aqueuse, étant traitée par l'alcool à 95° cent., n'en est pas troublée, mais le précipité apparaît si l'on ajoute quelques gouttes d'acétate d'ammoniaque. Le nouveau précipité, lavé à l'alcool, essoré, est totalement soluble dans l'eau; trouvé :

$$\alpha_j = 1°{,}72 \searrow, \ l = 2, \ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}132, \text{ cendres } 0^{gr}{,}0005, \ [\alpha]_j = 32°{,}6 \searrow.$$

La solution est coagulable par la chaleur et précipite par l'acide métaphosphorique. J'ajoute que cette matière, bien que soluble après la précipitation par l'alcool comme les zymases, ne fluidifie pas l'empois de fécule.

a''. Pouvoir rotatoire de la partie insoluble de la substance séparée par le carbonate d'ammoniaque. — Le produit, exactement lavé à l'eau, se dissout également bien dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale a été observée en solution étendue, car elle est assez colorée. Trouvé :

$$\alpha_j = 1°{,}7 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}132, \text{ cendres nulles}, \ [\alpha]_j = 64°{,}4 \searrow.$$

La solution se couvre de pellicules pendant l'évaporation à l'air; elle a d'ailleurs les caractères des solutions albumineuses.

b. Produits albuminoïdes isolés du précipité par l'extrait de saturne ammoniacal. — Ce précipité est complètement décomposé par l'acide carbonique. La solution obtenue, débarrassée de l'excès de plomb par l'acide sulfurique étendu, est trop colorée pour pouvoir être observée. Après filtration sur un filtre garni de sulfate de baryte, elle est précipitée par l'alcool. Le produit blanc, isolé des eaux mères alcooliques brunes, lavé à l'alcool et essoré, fournit par l'eau un peu de matière soluble dont le pouvoir rotatoire était voisin de $-31°$; c'était probablement la même substance que a'.

La partie insoluble se dissout aisément dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique.

Son pouvoir rotatoire en solution ammoniacale est :

$$\alpha_j = 2°{,}78 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}247, \text{ cendres } 0^{gr}{,}015, \; [\alpha]_j = 56°{,}3 \searrow;$$

et en solution acétique, après destruction de la combinaison, dessiccation à 140° :

$$\alpha_j = 2°{,}55 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}197, \text{ cendres } 0^{gr}{,}005, \; [\alpha]_j = 64°{,}7 \searrow.$$

La grandeur de ce pouvoir rotatoire a fait supposer quelque altération provoquée par l'acide. En effet, la solution acétique étant saturée par l'ammoniaque et précipitée par l'alcool, le nouveau produit n'est pas entièrement soluble dans l'ammoniaque; la plus grande partie ne se dissout pas. Après le traitement par l'ammoniaque et lavage complet, le nouveau corps, en solution acétique, après destruction de la combinaison et dessiccation à 140°, a donné :

$$\alpha_j = 2° \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}149, \text{ cendres } 0^{gr}{,}002, \; [\alpha]_j = 67°{,}1 \searrow.$$

La substance dont il s'agit se rapproche de la secondovalbumine par son pouvoir rotatoire et son altérabilité par l'acide acétique.

Dans les conditions de cette nouvelle expérience, la fibrine, en se liquéfiant, n'a donc produit ni albumine, ni caséine.

B. *Nature de la substance insoluble produite dans la liquéfaction spontanée de la fibrine.* — Le dépôt, délayé dans l'eau, y apparaît sous la forme d'une fine poussière blanche. Il a d'abord été lavé par décantation, car il adhère fortement aux filtres; un traitement à l'éther a débarrassé la substance de corps gras et de matières colorantes; enfin, par lévigation et passage au tamis de soie, pour la débarrasser des parties grossières, elle peut être recueillie sur un filtre, où l'on achève de la laver. Dans cet état elle est presque blanche, et se résout en une infinité de granulations moléculaires mobiles, mêlées de particules amorphes.

Ces granulations moléculaires sont des microzymas semblables à ceux que l'on isole du sang par le procédé décrit plus haut. En effet, non seulement elles fluidifient l'empois, mais elles évoluent pour devenir bactéries; mais elles décomposent l'eau oxygénée, même après avoir fluidifié l'empois.

Ces granulations sont des microzymas semblables à ceux du sang, disais-je. En effet, ils sont plus volumineux que ceux de la fibrine ou, du moins, que ceux de la fibrine isolés par l'acide chlorhydrique. Mais quand on les traite par l'acide chlorhydrique à deux millièmes, ils deviennent semblables à ceux-ci, car l'acide dissout une substance qui leur formait comme une atmosphère. Et si on les recueille sur un filtre, ils ont toute l'apparence de ceux de la fibrine fraîche. Quant à la solution, si elle est traitée avec précaution par l'ammoniaque, il s'en sépare un produit qui a toute l'apparence de la fibrinine.

IV. *Transformation spontanée de la fibrine, au contact de l'hydrogène, en présence de l'acide phénique.* — Au mois de juin, à Lille,

environ 300^{gr} de fibrine très blanche sont mis, avec 600^{cc} d'eau et $0^{gr},8$ d'acide phénique pur, dans une fiole soigneusement propre et exactement bouchée. Laissé en contact pendant quinze jours; alors décanté l'eau et évaporé la liqueur au bain-marie. Il se fit un léger coagulum, et la concentration fournit un résidu brun sirupeux, qui, épuisé par l'alcool, laissa une masse visqueuse; la solution alcoolique, étant distillée, laisse un résidu dans lequel se forment des croûtes cristallines. Il sera question de tout ceci à la fin de ce paragraphe.

La fibrine restée dans la fiole paraissait n'avoir subi aucun changement. Il y a été ajouté 400^{cc} d'eau phéniquée au même titre; la fiole a été mise en communication avec un appareil à hydrogène et complètement rempli de ce gaz. L'appareil bien clos a été abandonné à lui-même. Il n'a pas été constaté de dégagement de gaz.

Le 7 juillet, la fibrine paraissait n'avoir pas subi de changement; mais peu à peu elle se tassa, et le 20 décembre il y avait au fond de la fiole un dépôt abondant d'une matière brunâtre, et au-dessus un liquide brun.

A. *La solution brune.* — Il en a été fait trois parts.

La *première* est additionnée d'alcool concentré en excès. Il se forme un précipité abondant, un peu coloré; c'est la matière albuminoïde dissoute; bien lavée à l'eau, elle est trouvée soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique à 3 ou 4 équivalents d'eau.

Pouvoir rotatoire en solution ammoniacale :

$$\alpha_j = 1°,22 \searrow, \ l = 2, \ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},162, \text{ cendres } 0^{gr},0005, \ [\alpha]_j = 37°,7 \searrow.$$

La matière subit l'action d'une température de 130° sans se colorer sensiblement.

Pouvoir rotatoire en solution acétique. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 130°, trouvé :

$$\alpha_j = 2°,33 \curvearrowleft, l = 2, v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},152, \text{ cendres } 0^{gr},0005, [\alpha]_j = 38°,3 \curvearrowleft.$$

Il est probable que, si l'analyse avait été faite plus complète, elle aurait fait découvrir là un mélange; mais cela suffit pour faire admettre qu'ici non plus il ne s'agit pas d'albumine ordinaire, ni de caséine.

La *seconde partie* a été soumise à la distillation, en vue de rechercher l'alcool comme terme de la réaction de la fibrine sur elle-même. Dès que la température s'élève, il y a coagulation. Le produit distillé est presque neutre et contient l'acide phénique; il est rectifié avec l'acide sulfurique. Le nouveau produit recueilli est à peine acide; il est rectifié sur la potasse caustique, pour retenir l'acide phénique. En recueillant les premiers centimètres cubes de la nouvelle distillation sur du carbonate de potasse sec, il a été possible de constater, par l'inflammation, la présence d'une *petite quantité d'alcool*[1].

Quant au coagulum albumineux et au liquide restés dans le premier appareil, ils ont été recueillis.

Le coagulum, bien lavé à l'eau, est brunâtre, insoluble dans l'ammoniaque et aussi dans l'acide acétique, avec lequel il forme une sorte de gelée.

Le liquide et les eaux de lavage, concentrés par évaporation au bain-marie, abandonnent des cristaux dans une eau mère brune. Les liqueurs alcooliques provenant de la première partie fournissent les mêmes cristaux dans l'eau mère brune. Ces cristaux sont surtout de la leucine.

La *troisième partie* a été acidulée par l'acide sulfurique : il s'est

[1] L'alcool existe également, plus abondant, dans les expériences où n'intervient pas l'acide phénique et où la putréfaction s'est manifestée avec intensité.

formé un précipité albumineux, qui a été recueilli sur un filtre. Les liqueurs filtrées contenant l'acide sulfurique ont été distillées : le produit recueilli a exigé seulement $2^{cc},5$ de potasse titrée (à 47 millièmes) pour sa saturation; la solution saturée a été évaporée : elle contient de l'acétate et seulement des traces de sels d'acides gras supérieurs.

Le précipité albumineux formé par l'addition de l'acide sulfurique est, en apparence, de même nature que celui qui a été obtenu par l'alcool.

B. *La matière brunâtre du dépôt.* — Elle est formée d'une masse de granulations moléculaires et de molécules amorphes. Après lui avoir fait subir le traitement à l'éther, qui la décolore en partie, en enlevant des corps gras et une matière colorante jaune-brunâtre, elle décompose l'eau oxygénée, etc.

Traitée par l'acide chlorhydrique à deux millièmes, elle se comporte exactement de la même manière que le dépôt correspondant de l'expérience III. La solution chlorhydrique filtrée, étant précipitée par le carbonate d'ammoniaque, a également fourni un produit semblable à la fibrinine. J'ai essayé de définir cette substance. Comme la fibrinine, elle est soluble dans l'acide acétique et dans l'ammoniaque. La solution ammoniacale est trop colorée pour être observée au polarimètre; mais la solution acétique un peu étendue a pu être utilisée. Après destruction de la combinaison acétique et dessiccation à 130 degrés, trouvé :

$$\alpha_j = 1^\circ,11 \searrow, \; l = 2, \; v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr},092, \text{ cendres } 0^{gr},003, \; [\alpha]_j = 60^\circ,3 \searrow.$$

Ce n'est pas de la fibrinine : la partie restée insoluble a donc, elle aussi, subi une transformation, qui se traduit par un changement dans le pouvoir rotatoire.

Les expériences II, III et IV ont mis hors de doute ce fait important, que la fibrine, corps essentiellement insoluble, peut, à l'état

humide, se transformer, à la température ordinaire de l'été, en produits nouveaux, encore albuminoïdes ou non, solubles ou non, sans l'intervention d'aucune autre influence que celle du temps. Mais à une transformation chimique il faut une cause. Cette cause je la vois dans les microzymas primitifs du sang que la fibrine, obtenue par le battage, contient. Or ces microzymas sont évidemment des ferments, auxquels il faut le temps pour agir; les transformations constatées sont d'ailleurs des fermentations dans lesquelles peuvent naître, parmi les autres produits, des acides volatils et même de l'alcool; et, pour opérer ces fermentations, l'examen le plus attentif ne permet de découvrir que les microzymas, dont j'ai montré l'origine.

Pour ce qui est de l'alcool formé dans les opérations dont il s'agit, il convient de rappeler qu'autrefois j'ai découvert l'alcool dans le lait, au sortir de la glande, ainsi que dans le foie ayant fermenté autonomiquement; et que M. J. Béchamp l'a également découvert dans la viande faisandée, et jusque dans le foie et le cerveau d'animaux venant d'être sacrifiés. L'exemple de la fibrine le produisant d'elle-même serait inexplicable sans la théorie qui découle des expériences précédentes.

Mais on ne se ferait pas une idée tout à fait exacte du phénomène si l'on s'en tenait aux faits précédents.

Des produits non coagulables et fixes de la putréfaction de la fibrine. — Les auteurs ont noté, parmi les produits de la putréfaction de cette substance, la leucine, des produits odorants, etc., et des matières sirupeuses.

La leucine existe seulement pendant une certaine période de la transformation; elle disparaît dans les opérations où la fermentation putréfactive a été achevée, et il y a une certaine relation entre sa disparition et l'abondance ou la nature des acides volatils formés. Dans ces cas-là, les matières coagulables étant séparées, le résidu de la distillation étant évaporé, il reste une substance sirupeuse jaunâtre, qui refuse de cristalliser. Elle a toute l'appa-

rence et l'odeur de ce que l'on nomme *peptone*. En la traitant par l'alcool à 95° centésimaux, il s'est formé un précipité qui, bien lavé à l'alcool, s'est trouvé soluble dans l'eau. Le pouvoir rotatoire de cette matière a été le suivant :

$$\alpha_j = 3°,66 \nwarrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},21,\ \text{cendres}\ 0^{gr},007,\ [\alpha]_j = 43°,5 \nwarrow.$$

C'était encore une matière albuminoïde, répandant, en brûlant, l'odeur de corne brûlée. Ce pouvoir rotatoire la rapproche singulièrement des substances qui se forment dans la digestion de la fibrine par les microzymas pancréatiques.

Quant à la solution alcoolique qui a été séparée de ce précipité, elle contient encore des produits incristallisables doués du pouvoir rotatoire [1].

Tels sont les faits; résumons-les pour en tirer des conséquences plus éloignées.

1° La fibrine contient des microzymas, c'est-à-dire des organismes vivants susceptibles, dans certaines conditions, d'évoluer pour devenir bactéries. Ces microzymas sont des ferments organisés au même titre que les bactéries. Cela étant admis, les autres faits s'expliquent aisément.

2° Sous l'influence des microzymas qu'elle contient, la fibrine, en présence de l'acide chlorhydrique très étendu, subit une fermentation d'où résultent la fibrinine, la fibrimine et d'autres produits. Le fait que l'acide phénique retarde cette fermentation, c'est-à-dire la liquéfaction avec transformation de la fibrine dans le milieu acide, s'explique par cet autre fait, que j'ai depuis longtemps mis en lumière, que la créosote ou l'acide phénique ralentissent toutes les fermentations par ferments figurés.

[1] J'ai fait encore d'autres observations sur la fermentation spontanée de la fibrine. Elles seront plus utilement consignées, avec les développements nécessaires, dans le mémoire qui sera consacré aux digestions gastrique et pancréatique.

3° La présence des mêmes microzymas explique la fluidification de la fibrine humide abandonnée à elle-même. L'acide phénique à dose non coagulante, qui annihile l'influence possible des germes atmosphériques, n'empêche pas les phénomènes de se produire; il les ralentit et les modère; si bien que, sous son influence, soit à l'air, soit dans l'hydrogène, n'apparaissent pas les produits de la fermentation putréfactive. Dans ces conditions, la liquéfaction serait un effet sans cause, si les microzymas n'existaient pas.

4° Si la fibrine subit la putréfaction, c'est consécutivement à sa liquéfaction et par suite d'un changement de milieu qui modifie la fonction première de ses microzymas : c'est ainsi que, sans autre intervention, une fermentation lactique achevée devient butyrique par les mêmes ferments.

5° Les microzymas de la fibrine étant les ferments autonomes de ces fermentations, on comprend pourquoi la fibrine ne se dissout jamais tout entière et pourquoi, dans toutes ces opérations, même dans l'acide chlorhydrique, on les retrouve à peine changés et encore capables de décomposer le bioxyde d'hydrogène.

Physiologie de la coagulation du sang. — Au point de vue physiologique, le fait que les microzymas fibrineux existent primitivement dans le sang explique le phénomène, jusque-là mystérieux, de la formation du caillot du sang sorti des vaisseaux.

Si, ainsi qu'on l'admettait généralement, la fibrine était un principe immédiat purement chimique existant en dissolution dans le sang pendant la vie, sa coagulation hors des vaisseaux, si les microzymas n'existaient pas dans le sang, serait un phénomène chimique aussi spontané, un effet sans cause, que la liquéfaction de la fibrine dans les expériences précédentes où était intervenu l'acide phénique.

L'explication devient aisée avec la considération des microzymas du sang. Dans les conditions ordinaires de la vie, les microzymas et les globules du sang accomplissent des actes physiologiques

normaux. Hors des vaisseaux, dans des conditions nouvelles d'existence, ils n'en vivent pas moins, mais leurs fonctions sont modifiées. A l'égard des globules, M. Dumas a depuis longtemps démontré que leur intégrité ne se conserve que grâce à la présence renouvelée de l'oxygène; en l'absence de celui-ci, ils changent de couleur, et leur matière colorante s'échappe au dehors. Les microzymas se modifient aussi, nous en avons acquis la preuve.

La substance soluble du plasma (on a vu qu'elle ne décompose pas l'eau oxygénée), qui donne au sang sa viscosité particulière et empêche le dépôt des globules, est rapidement modifiée par les microzymas et peut-être par les globules eux-mêmes et les leucocytes, dont une partie de leur substance incolore, ainsi que je l'ai montré, décompose l'eau oxygénée. Cette modification, qui la rend insoluble dans toute la masse sanguine à la fois, la fait se précipiter de manière qu'elle forme comme un réseau qui emprisonne les globules, etc. Le battage, fait à temps, empêche ce réseau de se former; et l'on a dans ce fait la preuve que ce sont les microzymas sanguins qui, par leur nombre innombrable, opèrent la modification partout à la fois et sont entraînés ensuite dans les mailles de la matière qu'ils ont d'abord rendue insoluble autour d'eux.

Cette théorie est capable d'expliquer un autre fait. Depuis longtemps on sait que le sang étant rapidement refroidi, au sortir du corps, jusqu'au degré de sa congélation, se conserve, et que par le dégel il reprend ses propriétés et se caille. On sait aussi que le sang d'un animal donné se caille le plus aisément à une température voisine de la température normale de cet animal. Ces deux faits ne sont pas contradictoires dans la théorie du microzyma : le froid diminue l'activité de ceux-ci et retarde leur changement de fonction; une température convenable exalte l'une, hâte l'autre.

Et cette théorie donne raison à la manière dont M. Dumas concevait l'existence de la fibrine dans le sang : les particules d'une ténuité extrême sont les microzymas; la partie soluble ou quasi soluble est celle qui, dans l'expérience que j'ai rapportée, ne dé-

compose pas l'eau oxygénée, et que rien n'empêche de considérer comme l'analogue de la plasmine de Denis. Du reste, le retard de la coagulation de la plasmine dans les expériences de Denis s'explique à la fois par les circonstances de la séparation de cette substance et parce que les microzymas y sont moins nombreux par suite de la dilution du sang avec la solution de sulfate de soude, et par suite de leur entraînement par les globules déposés.

Et j'estime que je ne peux pas mieux terminer ce chapitre et l'ensemble de ces recherches que par le tableau suivant, dans lequel sont mis en regard les pouvoirs rotatoires des matières animales types et des produits qu'on en obtient dans différentes circonstances. Il prouve qu'il est absolument impossible de conserver la notion de l'*unité substantielle* des matières albuminoïdes.

POUVOIRS ROTATOIRES $[\alpha]_j$ DES MATIÈRES ANIMALES TYPES DANS DIVERS DISSOLVANTS ET APRÈS CERTAINES TRANSFORMATIONS.

NOM DE LA SUBSTANCE.	POUVOIR ROTATOIRE en solution dans l'eau.	POUVOIR ROTATOIRE en solution dans l'acide acétique.	POUVOIR ROTATOIRE dans l'acide chlorhydrique étendu.	POUVOIR ROTATOIRE après l'action de l'acide acétique à chaud, en solution acétique.	POUVOIR ROTATOIRE après l'action de la potasse. Protéines, solution acétique.	POUVOIR ROTATOIRE des produits insolubles de l'action de Mn^2O^7KO en solution ammoniacale.	POUVOIRS ROTATOIRES après l'action du suc gastrique calculés.
Blanc d'œuf	40° à 43°	″	45°,1	65°,9 à 70°,4 [a]	30°,9 à 50° [b]	″	″
Primovalbumine	34°,14	35°,9	34°,6	59°,3 à 68°,7	″	″	42°,3 à 47°,3
Secondovalbumine	52°,7	58°,1	56° à 59°	69°,4 à 71°,5	″	″	49°,8 à 68°,7
Séralbumine	″	60° à 65°	″	″	61°,4	″	63°,9
Carnalbumine	″	91°,7	″	″	65°,6	″	75°,6 à 83°,1
Carnisine	42°,7	″	″	″	″	″	84°
Caséine	″	94° à 105°	108°,6	95°,3	100°,8	108° à 113°	101° à 112°
Amandine	″	81°,9 à 86°	76°,3	80°,4	″	″	71°,3 à 80°
Fibrine	″	68°	72°,5	″	″	70°,3 à 84°	66° à 73° [c]
Fibrinine	″	66° à 67°	″	″	51°,3	″	″
Musculine	″	63°,6 à 69°	69°,4 à 70°	51°,8	42° à 52°	98°,0	″
Protéine de blanc d'œuf	″	30°,9 à 42°	″	″	″	80°,3 à 84°,9	″
Gluten	″	″	101°,0	″	″	″	122°,7
Fibrine de gluten	″	101°,4	″	″	″	″	128°,7
Glutine	105°	111°,1	″	″	″	″	134° à 140°
Gélatine	167°	129°,9	″	″	″	″	181°,4
Osséine	386°	″	411°,6	″	″	″	250°,6 à 266°,5

[a] Ce sont les corps que l'on a nommés *acidalbumine* et que M. Würtz confond, sous le nom d'*albuminose*, avec la musculine et avec les produits de l'action de la potasse appelés protéine ou albuminate.

[b] La potasse, selon le mode de l'action, engendre encore d'autres produits.

[c] La fibrine en se liquéfiant spontanément, avec ou sans manifestation de phénomènes putréfactifs, n'engendre pas une substance albuminoïde unique. Dans la fermentation putréfactive les substances produites avaient pour pouvoirs rotatoires extrêmes : — 33°,07 et — 69°,8 ; dans la fermentation non putréfactive : — 32°,6 et — 64°,4, dont aucun ne se confond avec celui de l'albumine ou de la caséine. Dans les mêmes circonstances, se forme un corps incoagulable, plus ou moins semblable aux produits de la digestion pancréatique de la fibrine, dont le pouvoir rotatoire est — 43°,5.

Je finis la partie expérimentale de ce travail par une observation : dans l'Introduction, page 56, j'ai dit que toutes les matières albuminoïdes pouvaient être comprises dans le cadre que j'ai tracé. Les nécessités de l'exposition m'ont obligé à suivre un autre ordre : il est facile de reporter dans ses divers compartiments les substances que j'ai successivement étudiées. Mais il y en a d'autres, évidemment albuminoïdes, qui n'y trouveraient pas de place; car tout n'est pas fini quand, ainsi que je viens de le faire, on a passé en revue les matières albuminoïdes les plus communes et sans doute les plus importantes.

Cette revue, loin d'aboutir au système triomphant de l'*identité* ou de l'*unité substantielle,* a mis hors de doute le fait de la *pluralité spécifique* de ces substances; mais c'est l'*infinité spécifique* qu'il faudrait dire, si on les étudiait non pas seulement dans un petit nombre d'êtres, mais dans chacune des innombrables espèces végétales et animales de la création; que dis-je? il faudrait les étudier aux divers âges d'un même être, car il n'est pas douteux qu'elles varient avec l'âge dans le même individu de la même espèce, depuis l'état fœtal jusqu'à l'âge adulte et au delà, dans les divers centres d'organisation, dans les divers états physiologiques et même pathologiques, ainsi que cela résulte des recherches déjà publiées de M. J. Béchamp. Un petit nombre d'exemples feront comprendre ma pensée.

Rien n'est si semblable, fonctionnellement et chimiquement, que la diastase de l'orge germée et la sialozymase de la salive humaine : pourtant quel abîme entre l'orge et l'homme! Rien ne ressemble plus au cartilage du veau que le cartilage de la raie : pourtant comme ils sont dissemblables! Le suc pancréatique du bœuf et le suc du *Carica papaya* (chargé, d'après Vauquelin, d'une si grande quantité d'albumine [?] et de fibrine [?], que le célèbre chimiste le comparait à du sang privé de matière colorante) [1], d'après les recherches de M. J. Béchamp, digèrent certaines matières albumi-

[1] Guibourt, *Histoire naturelle des drogues simples*, t. III, p. 246 (1850).

noïdes de la même manière : cependant l'un provient d'un mammifère supérieur, l'autre d'un végétal voisin des cucurbitacées, etc.

Et ce ne serait pas encore assez que d'étudier ainsi les diverses matières albuminеuses. J'ai été obligé, à cause du sujet et pour écarter de graves erreurs, de parler des microzymas du jaune de l'œuf de poule, de ceux de la fibrine et du sang. Il y a des microzymas semblables, morphologiquement identiques et fonctionnellement différents, dans les divers centres d'organisation du même végétal ou du même animal; peut-être diffèrent-ils en quelque chose, matériellement, dans les diverses espèces et dans le même centre aux divers âges : ce qu'il y a de certain, c'est que les microzymas de la bouche de l'homme fluidifient et saccharifient rapidement l'empois. Ce que ne font ni ceux de la bouche du bœuf ou du cheval et très faiblement ceux de la bouche du chien; c'est que les microzymas du foie et du pancréas du bœuf sont tout aussi différents à l'égard des matières albuminoïdes, que ceux-ci digèrent et que ceux-là n'altèrent point. Le lait de femme, M. Dumas l'avait noté, ne contient pas les mêmes matières albuminoïdes que le lait de vache; il contient une zymase spéciale, différente de la galactozymase de vache et, par conséquent, des microzymas spéciaux, etc. J'ai passé, parallèlement aux recherches consignées dans ce mémoire, un grand nombre d'années à faire connaître les microzymas, et j'ose assurer que leurs espèces, en nombre, dans les divers êtres et leurs centres d'organisation sont aussi l'infinité. Eh bien, ces microzymas, chacun selon son espèce, contiennent également des matières albuminoïdes : il y en a au moins trois différentes dans les microzymas du jaune de l'œuf de poule. Pour les étudier, il faudrait la vie de plusieurs hommes : j'en ai à peine présenté l'ébauche dans ce travail. J'y reviendrai dans les Conclusions et les Additions.

CONCLUSIONS ET ADDITIONS.

L'explorateur qui a parcouru dans tous les sens un pays déjà visité par un grand nombre de voyageurs, mais encore mal connu, peut éprouver quelque inquiétude, quand, au retour, croyant sa tâche accomplie, il se recueille pour coordonner ses notes et livrer à la publicité ses observations et ses impressions. Il se demande alors, sans doute avec anxiété, si les longs efforts tentés, les fatigues patiemment supportées, les difficultés vaincues, n'auront point, par sa faute, été vains. S'il éprouve quelque satisfaction à constater que ses observations confirment celles des maîtres qui lui ont ouvert la voie, elle devient plus vive lorsqu'il considère que, le plus souvent, leur pensée avait été méconnue ou combattue. Mais, tant l'exacte interprétation d'un fait est chose difficile, il craint de s'être trompé à son tour, en considérant comme erronées certaines opinions accréditées, qu'il s'est cru obligé de signaler en les redressant. Et puis a-t-il vraiment découvert quelque contrée inexplorée où personne encore n'avait pénétré, mis en relief quelque détail passé inaperçu?

Parvenu au terme de ce travail, je suis, je l'avoue, dans la même situation d'esprit que cet explorateur, d'autant plus que, moins fortuné, j'aperçois, ainsi que je l'ai dit en finissant le dernier chapitre, un plus grand nombre de régions que le temps ne m'a pas permis et ne me permettra pas de visiter, car l'âge vient où je peux désespérer d'accomplir une aussi vaste entreprise.

Sous le bénéfice de cet aveu, il peut être utile de jeter un regard en arrière pour considérer les résultats obtenus et en déduire les conséquences prochaines ou plus éloignées. Cette *revue* pourra permettre d'introduire certains faits nouveaux et de revenir sur certaines considérations que, dans l'Introduction, je n'ai fait

IMPRIMERIE NATIONALE.

qu'effleurer, notamment celles concernant la composition et l'isomérie.

A mes yeux, la conclusion la plus générale du grand travail d'analyse de MM. Dumas et Cahours *sur les matières azotées neutres de l'organisation* peut être formulée en deux propositions démontrées, que voici :

La première, « c'est qu'il existe plusieurs espèces de substances albuminoïdes; »

La seconde, « c'est que les végétaux sont le lieu, les appareils dans lesquels s'opère, à l'aide de composés minéraux, puisés dans l'air, dans l'eau et dans le sol, la synthèse des matières albuminoïdes, que les animaux vont y chercher, immédiatement ou médiatement, pour s'en nourrir. »

De ces deux propositions, l'une a été tenue pour non avenue par la plupart des auteurs; la seconde, sans être positivement contestée, a été amoindrie dans sa généralité et dans ses conséquences. Il est nécessaire de les rétablir dans leur intégrité.

Je reprends d'abord la première, et je me propose de montrer que l'analyse élémentaire, surtout au point de vue de la composition centésimale, avait mis hors de doute le fait de la pluralité spécifique.

La difficulté et souvent l'impossibilité d'obtenir les substances albuminoïdes naturelles privées de matières minérales, c'est-à-dire absolument pures, ont fait admettre que « l'on ne peut pas démontrer par l'analyse que ces substances ne sont pas identiques. » On pense, en outre, que, « d'ailleurs, elles donnent les mêmes produits de décomposition. » Par ces motifs, un savant fort au courant des doctrines chimiques modernes estime que « l'hypothèse de l'identité reste justifiée; » en conséquence, « il continue de l'adopter, après Liebig, Ch. Gerhardt, etc. [1]. »

La difficulté dont je parlais a donné naissance à une opinion nouvelle, sous l'influence de laquelle le système de l'identité est

[1] Naquet, *Principes de chimie,* p. 497 (1867).

présenté sous un jour nouveau. Autrefois on admettait que les différences constatées tenaient à ce que la substance unique était modifiée dans sa solubilité, sa coagulabilité et ses autres propriétés, par des mélanges ou des combinaisons accidentelles avec des matières minérales et même organiques. M. Danilewski a abandonné cette manière de voir; selon lui, le calcium, le magnésium, l'acide phosphorique, sont parties constituantes essentielles de ces matières au même titre que le soufre, à peu près comme le fer dans la matière colorante rouge du sang : « dans l'albumine, dit-il, quelques-uns des groupes de carboxyle sont saturés par le calcium, et probablement ce dernier lie par sa seconde valence le groupe atomique $(-PO^4Ca)$ et (PO^4Mg) [1]. »

C'est d'études sur le blanc d'œuf que M. Danilewski a déduit cette conception nouvelle concernant la constitution des albuminoïdes, qui aboutit également à l'identité. Ayant fait agir à froid, le temps intervenant comme facteur, des lessives de soude caustique à divers degrés de concentration sur le blanc d'œuf regardé comme un corps incomplexe, il a obtenu divers produits, nommés *protalbine, protalbinine, protalborangine, protalbroséine,* selon qu'ils sont blancs ou colorés. Ces produits il les considère comme constituant un groupe sous le nom de *substances protalbiques,* lesquelles existeraient normalement dans l'organisme.

Par quels liens ces substances, d'après l'auteur, sont-elles rattachées au blanc d'œuf? Le voici :

Sous l'influence de la lessive alcaline, il obtient un corps à réaction acide, formé de plusieurs matières du *groupe protalbique,* dans lequel la proportion de soufre varie entre 1,0 et 1,3 pour 100, le blanc d'œuf employé en contenant environ 2,0 pour 100. « Ce corps acide, dit M. Danilewski, est produit par suite de l'élimination du calcium, du magnésium, de l'acide phosphorique et d'une partie du soufre de la molécule d'albumine, mais *il n'y a*

[1] A. Danilewski, *Archives des sciences physiques et naturelles de la Bibliothèque universelle de Genève,* t. V, p. 320 (1881).

pas de groupes atomiques organiques enlevés à la molécule[1]. En plusieurs endroits de son mémoire, M. Danilewski revient sur cette idée en la précisant : « La formation de ces produits acides *consiste seulement dans l'élimination de quelques groupes inorganiques d'atomes et dans l'introduction d'oxhydriles à leur place*[2]. . . *Aucun groupe organique d'atomes composant la molécule d'albumine n'est éliminé pendant toute la série des transformations de l'albumine en protalbroséine*[3]. Les alcalis et les acides *exercent une action modificatrice* sur des groupes différents d'atomes de la molécule; les alcalis agissent sur ces groupes de telle sorte que *la molécule acquiert des propriétés acides grâce à la formation de groupes carboxyles toujours acides,* et *de groupes oxhydriles* (alcooliques) *pouvant jouer le rôle de groupes acides;* les acides modifient certains groupes d'atomes qui, par leur nature, peuvent donner à la molécule des propriétés basiques[4]. » L'analyse a été invoquée pour soutenir la nouvelle conception; en effet, « les analyses élémentaires ont donné des chiffres différant d'une manière insignifiante de ceux qu'on obtient pour la substance mère (le blanc d'œuf); elles prouvent que, *pendant tous les changements, la molécule d'albumine n'a pas perdu des groupes d'atomes organiques*[5]. » Et à ces substances protalbiques il ne manque, pour devenir véritable albumine, que des éléments inorganiques[6].

Donc, en 1881 comme en 1867, c'est sur l'analyse que l'on s'appuie pour soutenir le système de l'identité ou le changement de propriétés sans changement dans la composition. Oui, certes, étant donnés l'hypothèse et l'état de la science, les analyses ont dû frapper l'esprit de M. Danilewski et le convaincre. Ch. Gerhardt avait déjà raisonné de même sur la protéine de M. Mulder. Mais que valaient ces raisonnements? Pour ce qui est du cas de

(1) *Bibl. universelle de Genève*, t. V, p. 317.
(2) *Ibid.*, p. 432.
(3) *Ibid.*, p. 459.
(4) *Ibid.*, p. 473.
(5) *Ibid.*, p. 441.
(6) *Ibid.*, p. 462.

M. Danilewski, est-il admissible que l'introduction d'*oxhydriles* (HO^2), à la place des métaux Ca et Mg, ou d'*autres groupes inorganiques d'atomes,* puisse avoir lieu sans amener quelque changement dans la composition centésimale?

Mais est-il vrai que la molécule organique du blanc d'œuf n'est pas atteinte elle-même quand on y fait réagir les alcalis et les acides? En outre, est-il vrai que toutes les matières albuminoïdes donnent les mêmes produits de décomposition? C'est ce que je m'étais proposé de rechercher avant de revenir sur l'identité supposée de la composition élémentaire, et ce que le mémoire de M. Danilewski m'oblige de bien préciser. Après cela, il sera peut-être possible d'examiner utilement ce qu'une analyse élémentaire de matière albuminoïde signifie. Ces recherches permettront sans doute de comprendre que l'acidité des produits obtenus sous l'influence des réactifs reconnaît unc autre cause que l'introduction d'oxhydriles à la place des métaux Ca et Mg.

Sur le dégagement d'ammoniaque et la production d'acides volatils dans la réaction de la potasse et de l'acide sulfurique sur les matières albuminoïdes. — Dans le cours du Mémoire il a été, à plusieurs reprises, fait mention du dégagement de l'ammoniaque pendant la réaction de la potasse sur les albuminoïdes. J'ai réservé pour ces discussions les expériences que ce dégagement a suggérées; elles démontrent qu'il y a formation et élimination de *groupes organiques d'atomes* corrélativement à la production de l'ammoniaquc.

Les albuminoïdes sont des amides complexes; c'cst cette notion qui, dans toutes lcs expériences du Mémoire, a fait systématiquement écarter les actions chimiques violentes dans l'extraction des substances albuminoïdes naturelles, afin de ne les altérer cn rien et de les étudier telles qu'elles existent dans les êtres organisés.

J'ai dit comment la découverte de l'*oxamide* est liée au fait du dégagement de l'ammoniaque par les albuminoïdes traités par les alcalis caustiques.

L'oxamide et une solution de potasse caustique au dixième ne dégagent de l'ammoniaque, instantanément, que par l'application de la chaleur; à froid, le phénomène se manifeste seulement peu à peu. Il en est de même de toutes les matières albuminoïdes naturelles. L'action de la potasse sur le blanc d'œuf, à froid, s'accomplit en deux temps : il y a d'abord formation d'une masse plus ou moins épaisse, sans production d'ammoniaque; la masse, abandonnée à elle-même, à basse température, se liquéfie peu à peu, et le phénomène de la liquéfaction, indice d'une réaction déjà profonde, s'accomplit avec un dégagement inévitable d'ammoniaque. J'ai insisté sur ce fait dans le Mémoire. M. Danilewski ne paraît pas y avoir pris garde. Les produits varient avec la durée de la réaction; et si l'influence de la chaleur intervient, il arrive même que les acides ne produisent plus de précipité dans la solution; le dégagement d'ammoniaque devient alors plus abondant; mais M. Dumas l'avait expressément fait remarquer dans le Mémoire sur l'oxamide : « Il faut, si l'on opère sur une quantité un peu forte de matière animale, plusieurs heures d'ébullition soutenue pour chasser l'ammoniaque, même quand on a eu soin d'employer un grand excès de potasse concentrée. »

La théorie des amides explique le phénomène : l'eau est décomposée; son hydrogène reconstitue l'ammoniaque avec l'amidogène de l'amide détruite. L'application élémentaire de la théorie conduisait naturellement à rechercher l'acide ou le corps complémentaire de l'ammoniaque dégagée et que l'oxygène de l'eau décomposée sert à reconstituer. Si, au lieu d'être des amides complexes, les albuminoïdes étaient des amides ordinaires ayant la constitution de l'oxamide, de l'acétamide, etc., ou même formés sur le type de la salhydramide, comme M. Hunt le supposait de la gélatine, le problème aurait été facile à résoudre, car la réaction aurait régénéré les deux facteurs initiaux de l'amide. Mais il n'en est rien; voilà pourquoi l'action, même prolongée, de la potasse n'en expulse pas tout l'azote sous la forme d'ammoniaque. Sous ce rapport, elles ressemblent à l'asparagine, du moins d'un certain

point de vue. Il pouvait se faire, cependant, qu'un terme de l'amide complexe se décomposât à la manière de l'acétamide, et que l'acide résultant de la réaction, bien que capable de rester uni au reste amidé ou amidogéné de la molécule détruite, en pût ensuite être facilement déplacé. Il résultait, en effet, du Mémoire, que les combinaisons de l'acide acétique avec les matières albuminoïdes et même avec les protéines sont destructibles par l'eau bouillante.

Pour constater la formation d'acides organiques volatils dans les réactions qui fournissent les protéines, il faut saturer l'alcali par l'acide sulfurique ajouté en léger excès, séparer le précipité par le filtre et le laver à plusieurs reprises avec de l'eau tiède; les liqueurs filtrées et les eaux de lavage étant soumises à la distillation fournissent inévitablement un liquide à réaction acide [1].

S'agit-il de constater la formation d'acides volatils dans l'action de l'acide sulfurique, la matière albuminoïde additionnée de trente fois son poids d'acide sulfurique étendu (une partie d'acide pour 10 ou 20 parties d'eau), est mise à digérer, pendant quatre à cinq heures, en vase clos, au bain-marie bouillant. Le filtre ayant séparé le produit insoluble, les liqueurs et les eaux de lavage sont distillées; les liquides recueillis sont également toujours à réaction acide [2].

La généralité du fait résulte des expériences réalisées sur les

[1] Pendant la réaction de la potasse, certaines substances : la musculine, la carnalbumine, la fibrinine, produisent des solutions foncées et séparent des flocons bruns plus ou moins abondants; les précipités formés par l'acide dans ces cas-là sont d'un gris sale et fournissent des solutions ammoniacales brunes. La primovalbumine, la séralbumine, etc., pures, ne développent pas ces colorations.

[2] Sous l'influence de l'acide sulfurique, une nouvelle différence s'est manifestée entre la primovalbumine et la secondovalbumine : la première ne se colore pas sensiblement, la seconde développe une coloration *mauve-rouge* plus ou moins intense, et les liqueurs filtrées contiennent la matière rouge en solution; quant à la partie insoluble, elle reste teinte par cette matière colorante. La lécihistoonine, l'albumine coagulée de la fibrine putréfiée, se colorent d'une manière analogue. Les distillations sont faites au bain de chlorure de calcium, afin d'éviter la surchauffe des parois et, par suite, les complications.

substances suivantes : les deux albumines du blanc d'œuf réunies, séparées de la leucozymase, la primovalbumine, la secondovalbumine, la lécihistoonine, la fibrine naturelle et la fibrine bouillie, la fibrinine, la musculine, la carnalbumine, la séralbumine du sang de bœuf et de cheval, la matière albuminoïde coagulée de la fibrine putréfiée, la gélatine, le gluten.

Des dosages acidimétriques, aussi exacts que le comporte la nature des choses, il résulte que, dans les mêmes conditions, la quantité d'acide volatil n'est pas la même pour les diverses substances étudiées. Si dans l'action de la potasse au dixième, à la température de 100°, cent parties des deux albumines du blanc d'œuf produisent 0,5 d'acides exprimés en acide acétique, la primovalbumine en fournit 0,448, la lécihistoonine 0,274, la fibrinine 0,332, la gélatine 0,158, le gluten 0,47.

Et les quantités ne sont pas les mêmes non plus sous l'action de l'acide sulfurique. Par exemple, si 100 de primovalbumine fournissent 0,65 d'acides exprimés en acide acétique, la secondovalbumine en donne 1,2 à 1,5, la lécihistoonine 0,6, la fibrine 0,32, l'albumine coagulée de la fibrine putréfiée 0,33, la gélatine 0,1.

Mais dans les expériences précédentes la chaleur était intervenue; il s'agissait de s'assurer que les acides volatils se produisent également dans les réactions faites à froid, avec des alcalis étendus, dans les conditions où M. Danilewski s'était placé, après la liquéfaction survenue et le dégagement d'ammoniaque. J'ai donc répété les mêmes expériences, et notamment celle avec le blanc d'œuf.

Le mélange des deux albumines du blanc d'œuf, séparé de la leucozymase, a été traité à la température de 15° par une solution de potasse à trois pour cent (19^{gr} de matière albumineuse et 400^{cc} de solution alcaline). Le tout s'étant pris en masse, le mélange ne se trouva complètement liquéfié qu'après vingt-quatre heures; il s'en dégageait de l'ammoniaque. L'addition de l'acide sulfurique en léger excès sépara de la solution 17^{gr} de matières insolubles avec dégagement d'hydrogène sulfuré; les produits solubles et les

eaux de lavage, distillés, ont fourni $0^{gr},03$ d'acides volatils, soit environ 0,156 pour 100. Le résidu de la distillation contenait une partie de matière en dissolution qui déviait à gauche le plan de polarisation. Dans les mêmes circonstances, mais par un contact plus prolongé avec l'alcali, la séralbumine du sang de bœuf a donné 0,197, et celle du sang de cheval 0,32 d'acides volatils, exprimés en acide acétique, pour 100.

Quant à la nature des acides, voici ce qui a été constaté sur les petites quantités dont je disposais. Le sel de potasse suffisamment concentré a donné par l'azotate d'argent un précipité blanc, comme ferait un acétate. Ce précipité, chauffé dans l'eau, a noirci avant l'ébullition, comme ferait le formiate d'argent; de l'argent s'est séparé, et les liqueurs bouillantes filtrées ont laissé cristalliser des aiguilles prismatiques d'un blanc éclatant comme celle de l'acétate d'argent : le dosage de l'argent de ces cristaux a été celui qui convient à l'acétate. Il y a donc de l'acide acétique et de l'acide formique. D'autre part, les mêmes sels de potasse, évaporés à sec et traités par l'acide sulfurique convenablement étendu, ont laissé apparaître des gouttes huileuses dont l'odeur butyrique et d'acides supérieurs à celui-ci était très franche.

Le fait est donc général : le dégagement de l'ammoniaque dans l'action des alcalis est corrélatif à la production d'acides volatils : et comme leur quantité n'est pas la même dans tous les cas, c'est déjà une présomption contre l'hypothèse que les albuminoïdes donnent les mêmes produits de décomposition, ce qui était déjà certain sous d'autres rapports. On serait tenté de penser que ces acides existaient à l'état d'amides (acétamide, etc.); si l'acide sulfurique étendu n'avait pas opéré d'autres réactions, la quantité d'ammoniaque produite devait être exactement suffisante pour faire avec ces acides des sels neutres. Or, dans une expérience, le mélange normal des deux albumines du blanc d'œuf, séparé de la leucozymase, a produit 0,96 pour 100 d'acides volatils exprimés en acide acétique et 0,67 d'ammoniaque; pour 0,96 d'acide acétique (on peut, sans erreur sensible, supposer que le

IMPRIMERIE NATIONALE.

mélange équivaut à cet acide alcalimétriquement), il aurait fallu seulement 0,272 d'ammoniaque; il y a donc un excès de celle-ci qui correspond à la formation d'autres produits.

Sur le dégagement d'ammoniaque et la formation d'acides volatils dans l'action de l'eau seule sur la fibrine. — Les faits précédents m'ont remis en mémoire une expérience de MM. Dumas et Cahours. Ces illustres chimistes ont observé qu'en faisant bouillir pendant longtemps de la fibrine bien lavée avec de l'eau, « il distille une liqueur indubitablement chargée d'ammoniaque. »

J'ai pensé que ce liquide ammoniacal pourrait contenir un acide volatil. En répétant l'expérience sur une masse de fibrine récente, bien lavée, contenant 60gr de matière sèche, j'ai recueilli 1800cc de liquide alcalin, lequel, redistillé avec de l'acide sulfurique, a fourni un produit acide contenant au moins 0gr,018 d'acide exprimé en acide acétique.

Mais MM. Dumas et Cahours, confirmant une observation de M. Bouchardat en la rectifiant, ont observé qu'au dégagement d'ammoniaque correspond une autre altération de la fibrine : il s'y fait un partage, et une partie entre en solution. M. Bouchardat avait cru que la partie devenue soluble était de la gélatine; il n'en est rien : la substance soluble possède encore le caractère albuminoïde, quoique contenant moins de carbone, plus d'azote et presque autant d'hydrogène que la fibrine; quant à la partie restée insoluble, elle est plus riche en carbone que la fibrine et moins azotée : résultats importants pour la discussion actuelle.

Ainsi, par l'action de l'eau seule aidée de la chaleur, comme par celle des alcalis et de l'acide sulfurique, les albuminoïdes produisent de l'ammoniaque et des acides volatils; en outre, cette production est accompagnée d'un écroulement de leur molécule, d'où résultent plusieurs substances nouvelles, solubles ou insolubles, qui ont encore le caractère albuminoïde.

Il n'est donc pas exact de dire que la molécule organique de l'albumine n'est pas atteinte par l'action des alcalis étendus à

basse température. Est-il téméraire de penser que la perte du soufre, de l'azote sous la forme d'ammoniaque et des acides volatils doit correspondre, non seulement à un dédoublement de la molécule, mais aussi à un changement dans la composition des produits?

Les propriétés et la composition des *substances protalbiques* ne tiennent donc pas seulement à une perte de soufre et de groupes inorganiques dans le blanc d'œuf, et ces substances ne sont pas le résultat d'une simple influence modificatrice des alcalis, des acides ou de l'eau. D'ailleurs, dans mes expéiences, la primovalbumine, la secondovalbumine et les séralbumines étaient dépourvues de matières minérales. A mes yeux, les substances protalbiques ne sont autre chose que des protéines; elles sont le fruit d'actions chimiques de dédoublement que les expériences précédentes démontrent et expliquent. Mais puisque, contrairement à la pensée de M. Danilewski, la molécule de l'albumine est vraiment atteinte, comment expliquer l'identité apparente de composition des substances protalbiques et de l'albumine?

Sur l'identité supposée de la composition élémentaire des matières albuminoïdes et des produits encore albuminoïdes de leurs dédoublements. — Voici le tableau des analyses des substances protalbiques. Dans ce tableau, M. Danilewski compare ses analyses à celle de l'albumine soluble d'après M. Würtz; les nombres expriment la composition centésimale :

	Carbone.	Hydrogène.	Azote.
Albumine du blanc d'œuf (d'après Würtz).	52,90	7,20	15,70
Substances protalbiques obtenues avec de la soude de 1.5 pour 100..............	53,18	7,40	15,80
Substances protalbiques préparées avec de la soude de 5 à 7 pour 100, à 15°.....	53,19	6,90	—
Substances protalbiques préparées avec de la soude de 10 pour 100, à 10-15°....	53,43	7,31	15,65 (1)

(1) A. Danilewski, *loc. cit.*, p. 440.

L'albumine considérée là comme étant du blanc d'œuf, c'est l'albumine soluble de M. Würtz, c'est-à-dire la primovalbumine ne contenant que des traces de cendres; les substances protalbiques étaient également exemptes de cendres. Si l'on cherche la différence du carbone entre les analyses de l'albumine et des substances protalbiques, on trouve 0,28, 0,29 et 0,53. Mais, pour l'analyse, M. Würtz avait opéré la dessiccation, ainsi que l'avaient fait MM. Dumas et Cahours, à 140°; dans celles de M. Danilewski, la matière avait été desséchée seulement à 110-115°, et l'auteur ne dit pas que c'était dans le vide. Certainement, si la dessiccation avait été faite dans les mêmes conditions que pour le blanc d'œuf, le chiffre du carbone eût été supérieur, et les différences plus grandes. Eh bien, une différence sur le carbone s'élevant à plus de 0.5 pour 100 est considérée comme insignifiante.

Reportons-nous maintenant aux analyses du blanc d'œuf par divers auteurs, pour en rapprocher celle de la protéine. Voici les analyses du blanc d'œuf :

	Blanc d'œuf.			Primovalbumine.			
	Dumas et Cahours.	Mulder.	Lieberkühn.	Würtz[1].			
	—	—	—	—			
Carbone...	53,37	53,4	53,5	52,88	52,70	52,92	52,82
Hydrogène.	7,10	7,0	7,0	7,19	7,06	7,15	7,23
Azote.....	15,77	15,7	15,6	15,55	15,55	15,75	—

Voici, d'autre part, les analyses des protéines du blanc d'œuf et de diverses autres substances :

	Protéine de blanc d'œuf.			Protéines de		
				Sérum.	*Cristallin.*	*Corne.*
	Mulder.	Fleitmann.	Scherer.	Dumas et Cahours.	Scherer.	Scherer.
	—	—	—	—	—	—
Carbone	54,6	54,1	54,5	54,4	54,6	54,7
Hydrogène...	6,9	7,1	7,1	7,1	7,9	7,2
Azote	15,6	15,9	15,7	15,9	16,2	15,6

(1) Ad. Würtz, *Annales de chimie et de physique,* 3e série, t. XII, p. 222.

Comparons maintenant le carbone des analyses du blanc d'œuf avec le carbone des analyses de l'albumine de M. Würtz; la différence des moyennes des deux séries est 0,59. Malgré cette grande différence, on conclut à l'identité.

Ch. Gerhardt, après avoir réuni en tableau les analyses de la protéine, les a comparées à celles de l'albumine et s'est écrié : « Ces nombres sont fort rapprochés de ceux de l'albumine. » Or, en prenant la différence des moyennes du carbone des protéines et des albumines du blanc d'œuf (non compris les analyses de la primovalbumine), on trouve 1,08 ! Mais comment s'empêcher de penser que le célèbre chimiste se laissait obséder par le système de l'identité, lorsqu'on le voit calculer, d'après la formule de Lieberkühn, la composition d'une albumine idéale dans laquelle le soufre serait remplacé par l'oxygène et que voici :

Carbone	54,1
Hydrogène	7,0
Azote	15,8

sans remarquer que la protéine des auteurs était encore sulfurée? Mais l'écart entre le carbone du blanc d'œuf et de la protéine, selon M. Mulder, est de 1,2. De tels écarts ne sont pas tolérables; il faut en montrer l'inconséquence.

La molécule de l'albumine, calculée par Gerhardt, en la considérant comme bibasique, est équivalente à 1612. Soit un composé dont l'équivalent est environ le quart de celui-là; celui de l'iodoforme, par exemple; calculons-en le carbone, en supposant qu'il contienne un équivalent d'hydrogène en moins :

Carbone pour 100 dans C^2HI^3	3,046
Carbone pour 100 dans C^2I^3	3,053

Dans les deux hypothèses, le carbone serait dans les limites que l'analyse ne peut pas franchir; en effet, les méthodes actuelles d'analyse élémentaire, quand il s'agit de combinaisons compli-

quées et d'un équivalent élevé, n'apprécient pas, dans la composition centésimale, des différences de 0,1 pour le carbone et de 0,01 pour l'hydrogène. Pourtant 0,07 de carbone en moins ou en plus répondent à un équivalent d'hydrogène en plus ou en moins dans la formule. Dans le premier cas, c'est l'iodoforme de M. Dumas; dans le second, l'iodure de carbone de Mitscherlich : la vérité limpide ou l'erreur grossière !

Dans un corps dont l'équivalent est 1612, une différence aussi minime serait négligeable; il faudrait qu'elle fût six fois plus grande pour équivaloir à un équivalent d'hydrogène dans la formule; mais soit :

Carbone pour 100 dans $C^{144} H^{112} Az^{18} S^2 O^{44}$......	53,59
Carbone pour 100 dans $C^{144} H^{102} Az^{18} S^2 O^{44}$......	53,93

La différence en plus, 0,34, répond à 10 équivalents d'hydrogène en moins dans la formule. Or, dans les analyses de M. Danilewski, la différence est plus grande quand on les compare, comme il le fait, aux analyses de l'albumine soluble de M. Würtz. Pour certaines analyses de la protéine, elle s'élève à 1,2 et répond à plus de 20 équivalents d'hydrogène dans la formule. On n'admettrait pas de si monstrueux écarts dans l'analyse de composés moins importants par leur destination; et, quand il s'agit des albuminoïdes, on conclut, presque sans hésiter, à l'identité !

Mais on ne s'en est pas tenu là : sans se préoccuper assez d'écarts encore plus grands, ces sortes d'identifications ont été poussées beaucoup plus loin, et comme rien n'est plus instructif que les efforts tentés pour faire admettre que la légumine et la caséine sont la même substance, malgré ce qui en a été dit dans l'Introduction, je crois devoir insister encore, afin de montrer, par un exemple frappant, que l'analyse élémentaire avait suffi pour établir la pluralité spécifique.

En 1842, dans leur Mémoire, MM. Dumas et Cahours s'expriment comme ceci, au sujet de la légumine de légumineuses et

de la légumine d'amandes : « Dernièrement M. Liebig a fait exécuter dans son laboratoire un grand nombre d'analyses de légumine, qui lui assignent une composition identique avec celle de la caséine. En voici les nombres :

Carbone	54,14
Hydrogène	7,16
Azote	15,67
Oxygène, etc.	23,03 [1]
	100,00

et plus loin, au sujet de l'amandine : « M. Liebig a fait exécuter dans son laboratoire une série d'analyses de ce produit, desquelles il tire la conclusion que la matière qui nous occupe est identique avec la caséine du lait des animaux. Cette conclusion est entièrement en désaccord avec nos propres résultats [2]. »

Voici les moyennes des analyses dont il s'agit :

	Légumine de pois.	Légumine d'amandes.
Carbone	50,53	50,87
Hydrogène	6,91	6,71
Azote	18,15	18,83
Oxygène	24,41	23,59 [3]
	100,00	100,00

Il est évident qu'il ne s'agit plus de différences négligeables, car elles s'élèvent, quand on compare ces analyses à celle de M. Scherer, à 3,61 ou à 3,27 pour le carbone, à 2,48 ou à 3,16

[1] *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. VI, p. 423. L'analyse est de M. Scherer. (*Rapport annuel* de Berzélius du 31 mars 1842. Édition française, 3e année, p. 158.) Cette analyse a été reproduite en 1844 par Liebig dans son *Traité de chimie organique*, t. III, p. 259, sous le titre *Caséine végétale*.

[2] *Ibid.*, p. 427.

[3] *Ibid.*, p. 427 et p. 432.

pour l'azote. De tels écarts ne s'expliquent ni par l'insuffisance des méthodes d'analyse, ni par les impuretés ou autres accidents. Aussi, qu'est-il arrivé? C'est que Berzélius, qui avait critiqué les conclusions de Liebig, s'est immédiatement rangé à l'avis de MM. Dumas et Cahours [1]; que Liebig lui-même, tout en conservant la dénomination de *caséine végétale* à la substance analysée par M. Scherer, a été obligé d'inscrire sous le titre de légumine la légumine des amandes ou amandine [2]; et enfin que plusieurs analyses faites plus récemment par plusieurs auteurs ont reproduit les 50,5 pour 100 de carbone et les 18 pour 100 d'azote de MM. Dumas et Cahours, sans jamais atteindre les 54 pour 100 de M. Scherer.

Ces considérations expliquent suffisamment, à mes yeux, comment l'identité, soit des substances albuminoïdes naturelles, soit des produits de leurs transformations, avec l'albumine, a été déduite bien plus du raisonnement fondé sur un système que des résultats effectifs de l'analyse. Il peut cependant arriver que des produits d'une réaction évidente aient la même composition que l'albumine ou que telle autre substance naturelle. Le Mémoire de MM. Dumas et Cahours fournit encore des éclaircissements sur ce point.

La fibrine bouillie avec l'eau dégage de l'ammoniaque et des acides organiques volatils, en produisant deux substances, dont l'une est soluble, celle qui est insoluble étant la plus abondante. Leur analyse a été faite; mettons-les en regard de celle de la fibrine :

	Fibrine.	Produit insoluble.	Produit soluble.
Carbone	52,66	53,49	47,91
Hydrogène	7,00	7,09	6,87
Azote	16,60	15,88	14,96

La fibrine, en perdant de l'azote sous forme d'ammoniaque,

[1] *Rapport annuel*, édit. franç., 4e année, p. 341.
[2] Liebig, *Traité de chimie organique*, t. III, p. 260.

devait, par le fait même, produire quelque corps plus carboné et moins azoté. Mais elle perd en même temps du carbone sous la forme d'acides organiques, et donne naissance à un autre corps bien moins carboné et moins azoté. Il se produit donc un nouvel équilibre, que l'analyse révèle.

La substance que l'eau dissout n'est de la gélatine ou de l'albumine ni par la composition ni par les propriétés, bien qu'elle possède certains caractères de l'une et de l'autre. La partie restée insoluble a la composition élémentaire de l'albumine : MM. Dumas et Cahours en font la remarque. Est-il concevable, sans l'obsession du système de l'identité, que Ch. Gerhardt ait inscrit l'analyse de la fibrine bouillie parmi celles de la fibrine elle-même, tenant comme négligeable une différence de 0,83 sur le carbone et de 0,72 sur l'azote, sans se préoccuper ni du dégagement d'ammoniaque, ni de la formation du corps soluble?

C'est également sans avoir égard aux différences de l'analyse élémentaire que le même chimiste a inscrit les analyses de la musculine parmi celles de la fibrine du sang; pourtant M. Strecker, qui a analysé la musculine, y a trouvé :

Carbone	54,46	53,67
Hydrogène	7,28	7,27
Azote	15,84	—

L'une diffère de la fibrine, pour le carbone, en plus, de 1,8, et la seconde, de 1,01!

Il est vrai que Ch. Gerhardt s'en est rapporté à M. Scherer, qui a trouvé 54 pour 100 de carbone dans la légumine, et qui a publié des analyses de fibrine qui donnent 53,7 et jusqu'à 54,3 de carbone, c'est-à-dire 1,04 et 1,64 de plus que les analyses de MM. Dumas et Cahours. La diversité des résultats pourrait s'expliquer, à la rigueur, par la considération que la fibrine n'est pas un principe immédiat défini, mais présentant quelque différence selon que le sang est veineux ou artériel, d'un animal jeune ou vieux, herbivore ou carnivore, nourri de telle ou telle manière;

mais MM. Dumas et Cahours s'étaient préoccupés de toutes ces circonstances, et s'ils ont constaté quelques différences, elles ne vont guère à plus de 2 à 3 millièmes; d'ailleurs, des résultats semblables ou identiques aux leurs, avaient été obtenus par MM. Mulder[1], Rüling et Schlossberger.

Le Manuel de chimie de Gmelin inscrit sans doute la musculine sous une rubrique spéciale, mais, après avoir décrit son extraction de la viande, il ajoute sans aucune réflexion : « On dissout de la fibrine ou de l'albumine coagulée du blanc d'œuf dans l'acide chlorhydrique fumant, précipite par l'eau, rassemble et exprime le précipité, le dissout dans l'eau et le précipite avec précaution par la soude[2]; » comme si l'identité avait été rigoureusement démontrée par l'analyse et l'ensemble des autres caractères!

Mais après avoir identifié la légumine et la caséine, en assurant que la distinction entre ces deux substances ne repose que sur les résultats analytiques de MM. Dumas et Cahours, on en vint à en rapprocher l'hématocristalline, dont l'analyse, par Lehmann, se confond avec celle des globules sanguins par M. Dumas. Comparons l'analyse de la caséine et de l'hématocristalline, en prenant pour la première la moyenne des analyses, d'ailleurs concordantes, de MM. Dumas et Cahours et de MM. Scherer, Rochleder, Rüling; les voici :

	Hématocristalline.	Caséine.
Carbone	55,4	53,6
Hydrogène	7,2	7,1
Azote	17,3	15,8

Elles diffèrent de 1,8 sur le carbone et de 1,5 sur l'azote. La dif-

[1] Il est vrai que M. Mulder avait analysé une fibrine de sang veineux qui lui avait donné plus de 54 pour 100 de carbone : de cette analyse, en dosant le soufre et le phosphore, il avait déduit une formule que voici : $C^{400} H^{310} N^{55} P^{\frac{1}{2}} SO^{120}$ en atomes. Si l'on multiplie par 2 pour faire disparaître les fractions, on trouve que cette fibrine contenait 1674 atomes dans sa molécule. (*Chemie der organischen verbindungen*, von Carl Löwig, t. I, p. 552.)

[2] *Handbuch der Chemie*, von Leopold Gmelin, t. VII, p. 2212 (1870).

férence avec la légumine serait bien autrement monstrueuse, puisque sur le carbone elle serait de 4,87.

Résumons cette critique, en réunissant dans un tableau les analyses des principales matières albuminoïdes naturelles :

	Carbone.	Hydrogène.	Azote.
Hématocristalline	55,4	7,2	17,3
Musculine	54,46	7,28	15,84
Blanc d'œuf	53,37	7,10	15,77
Primovalbumine	52,92	7,15	15,75
Fibrine	52,66	7,00	16,60
Lécihistoonine	52,02	7,18	15,94
Leucozymase	51,12	7,20	15,67
Amandine	50,87	6,71	18,83
Légumine de pois	50,53	6,91	18,15
Ichthine	50,57	7,30	15,05
Émydine	49,4	7,40	14,60

C'est à peine si, en passant d'une analyse à sa voisine, on peut se faire illusion. On ne le peut plus en contemplant l'ensemble et *a fortiori* les extrêmes !

Et pour montrer, par un dernier exemple, la fausseté du système de l'identité, mettons en tableau l'analyse des substances qui prennent naissance dans le premier temps de l'oxydation de l'hémoglobine par l'hypermanganate de potasse, dont il a été question plus haut (pages 368, 369, 370) :

	Produits de l'oxydation de l'hémoglobine.			
Carbone	54,30	53,62	51,77	51,74
Hydrogène	7,18	7,41	7,21	7,30
Azote	15,72	16,30	15,88	15,88

Dans le système, la première serait la musculine, la seconde la caséine ou le blanc d'œuf, la troisième et la quatrième la lécihistoonine. Pourtant elles diffèrent entre elles et de ces substances par leurs pouvoirs rotatoires et par d'autres propriétés; elles man-

quent d'ailleurs de deux caractères essentiels des matières albuminoïdes naturelles et même artificielles, c'est de ne pas développer la coloration rouge par le réactif de Millon, et la violette par l'acide chlorhydrique fumant.

Certainement, dans les réactions diverses auxquelles on soumet les matières albuminoïdes, on peut constater la formation de corps qui ont la composition élémentaire de quelqu'une de ces substances naturelles, ou qui sont même plus carbonées que la substance étudiée, comme MM. Dumas et Cahours, par l'action de l'eau sur la fibrine, ont vu s'en former un dont la composition se confond avec celle du blanc d'œuf; mais, en même temps que la formation de l'ammoniaque et des acides volatils, apparaissent des composés moins carbonés, qui établissent la compensation nécessaire.

Parmi les singularités étonnantes révélées par l'analyse élémentaire, il n'en est pas de plus frappante, au point de vue des compensations dont je parlais, que l'identité de la composition du sang et de la viande de bœuf. Pourtant on peut affirmer qu'il n'y a rien dans la chair exsangue qui soit identique à ce qui existe dans le sang, en fait de substances plastiques, si bien qu'aujourd'hui Bordeu ne pourrait plus dire que le sang est de la chair coulante. On avait, dans cet exemple, un argument triomphant contre le système de l'identité.

La composition centésimale ne peut rien pour affirmer l'identité de deux substances. Soit une analyse minérale qui fournit les résultats suivants :

Potasse	21,58	21,52
Oxyde métallique	17,15	17,12
Acide sulfurique	36,58	36,35
Eau	24,69	24,96

MO étant l'oxyde métallique de l'analyse, on déduirait de celle-ci la formule :

$$SO^3MO, SO^3KO, 6HO.$$

Or, dans cette formule, MO pourrait être aussi bien *Co*O que *Ni*O, car elle convient également au sulfate double de potasse et de cobalt cristallisé et à celui de nickel. Il faut donc, de toute nécessité, spécifier l'oxyde métallique qui entre dans le composé, sans quoi l'analyse est indéterminée. Il n'en est pas autrement en chimie organique. Deux composés éthérés donnés peuvent avoir la même composition centésimale et cette composition conduire à la formule $C^6H^6O^4$; si l'on n'en sait pas davantage, on conclura logiquement à l'identité, d'autant plus que les deux composés ont sensiblement le même point d'ébullition et la même densité de vapeur. Mais l'idée d'identité disparaît dès que l'on sait que l'un est l'acétate de méthyle, l'autre le formiate d'éthyle.

MM. Dumas et Cahours s'étaient trouvés aux prises avec les mêmes difficultés : ayant été amenés à constater l'existence de substances albuminoïdes dont la composition centésimale convergeait évidemment vers l'identité, ont-ils admis l'identité substantielle? Non; ils ont conclu à l'isomérie. Or la notion d'isomérie est née précisément de la remarque que des différences de propriétés peuvent coïncider avec l'identité de composition [1].

Maintenant, et contrairement à l'opinion dominante parmi les savants, n'est-il pas évident que « l'on peut démontrer, par l'analyse, que l'hypothèse de l'identité n'est justifiée ni pour les substances albuminoïdes naturelles, ni pour celles qui en proviennent sous l'influence des réactifs? »

Oui, l'analyse élémentaire démontrait invinciblement, d'accord avec la physiologie, la pluralité spécifique. Et non seulement les substances que l'analyse obligeait de distinguer se sont trouvées douées de pouvoirs rotatoires propres et distinctifs, mais celles-mêmes qu'elle tendait à identifier ou à regarder comme isomériques ont été démontrées substantiellement différentes par leurs pouvoirs rotatoires et un ensemble d'autres propriétés caractéristiques.

[1] On sait que c'est à propos de l'analyse de l'acide paratartrique ou racémique que Berzélius a formulé la notion de l'*isomérie* ou des *corps homosynthétiques*.

Ainsi se trouve rétablie dans son intégrité la première proposition qui découlait naturellement du Mémoire de MM. Dumas et Cahours. En ce qui me concerne, me sera-t-il permis de penser que les prévisions de ma thèse de 1856 se trouvent aussi vérifiées, et que, dans la lettre à M. Dumas citée au début de ce Mémoire, j'avais eu raison de dire que jusque-là on n'avait réellement analysé que des mélanges, et que l'histoire des albuminoïdes était complètement à refaire?

Le fait capital qui s'est dégagé de l'ensemble des recherches consignées dans ce Mémoire, c'est que la plupart des substances albuminoïdes que l'on avait considérées comme homogènes ou comme des principes immédiats se sont trouvées complexes, ou n'étaient pas même des principes immédiats proprement dits, mais, comme la fibrine et une partie de la vitelline, quelque chose d'organisé, de structuré.

Loin d'aboutir à la vérification de l'hypothèse de l'*unité substantielle,* c'est-à-dire de l'*identité,* ou à restreindre les espèces, la méthode a conduit à en découvrir un grand nombre; et les différentes espèces, étant soumises à une étude méthodique, se sont trouvées toujours distinctes : chacune subit des transformations ou des modifications qui lui sont propres et la caractérisent de plus en plus; ce qui a conduit à infirmer l'opinion que toutes les matières albuminoïdes « donnent les mêmes produits de transformation »; opinion que, d'ailleurs, l'analyse élémentaire, même des matières complexes, avait déjà contribué à écarter, ainsi que je viens de le montrer.

Et les substances incomplexes se sont trouvées douées de propriétés notablement différentes des mélanges naturels. C'est ainsi que, dans le blanc et dans le jaune de l'œuf, dans le lait, dans le sang, existent des substances incoagulables qui, lorsque leur pureté est très grande, ne sont même plus précipitées par l'alcool de leurs solutions assez étendues, loin d'en être coagulées. A l'occasion de l'étude de ces sortes de corps, s'est révélée une circonstance qui explique les erreurs que peut entraîner la coagulation, appli-

quée à l'étude des albuminoïdes : lorsqu'une substance a été isolée dans son plus grand état de pureté, et que l'alcool ne la précipite plus de ses solutions aqueuses, il suffit de l'addition d'une très petite quantité d'acétate de soude, d'acétate d'ammoniaque ou même d'acide acétique, pour amener la précipitation, et même la coagulation, si la substance est coagulable : tant est grande l'influence des milieux!

L'excellence de la méthode a été vérifiée dans une circonstance qu'il faut signaler. Denis, en traitant le sérum sanguin par le sulfate de magnésie, a obtenu un précipité qu'il appelle *fibrine soluble*. Or M. J. Béchamp [1], dans ses recherches sur les albumines pathologiques, s'est demandé si le sulfate de magnésie n'agirait pas simplement comme modificateur du milieu dissolvant, et si le précipité ne serait pas la séralbumine, que j'avais isolée par l'emploi de l'extrait de saturne ammoniacal : il s'est trouvé que la prétendue fibrine soluble n'était pas autre chose que cette séralbumine dans un degré remarquable de pureté.

La même méthode, appliquée à l'étude des produits des réactions sous l'influence des alcalis, des acides et du suc gastrique, a permis de rectifier bien des erreurs. Elle avait d'avance réfuté l'opinion, récemment émise par M. Danilewski, que les alcalis se bornaient à exercer sur la partie organique de la molécule d'albumine une action modificatrice sans perte d'éléments organiques qui, en en modifiant les propriétés, était capable de la rendre basique ou acide. Je reviendrai sur la question de l'acidité ou de la basicité des substances albuminoïdes; en attendant, je dois dire que j'ai vainement tenté d'obtenir de telles modifications : toujours de l'ammoniaque et des acides volatils se sont produits.

Mais j'ai réussi à obtenir, avec l'osséine et la cartilagéine, des substances comparables à celles que m'ont fournies la fécule, l'inuline et la cellulose, c'est-à-dire qui, à leur égard, sont ce que la fécule soluble, l'inuline soluble et la cellulose soluble sont à la

[1] Travail inédit.

fécule, à l'inuline et à la cellulose naturelles. Bref, l'osséine et la cartilagéine peuvent être transformées en osséine soluble, en cartilagéine soluble, sans réaction qui s'attaque autrement à leur molécule. C'est là un nouveau caractère qui distingue ces substances du groupe des albuminoïdes proprement dits, car je n'ai, par aucun moyen, réussi à obtenir une caséine, une musculine, une fibrine solubles.

Et, il convient de le faire remarquer, M. Danilewski, de même que les auteurs qui ont expérimenté sur le blanc d'œuf pour découvrir la constitution des matières albuminoïdes, a opéré sur un mélange formé au moins de trois substances différentes. C'est exactement comme si, pour étudier la constitution de la fécule, de l'inuline et de la cellulose, on opérait sur un mélange de ces trois corps.

Les substances albuminoïdes sont comme les corps gras : elles se dissolvent les unes les autres, se modifiant mutuellement dans leurs caractères, s'entraînant dans les dissolutions ou les précipitations. Pour résoudre le problème de la pluralité spécifique, je me suis trouvé dans la même situation que M. Chevreul à l'égard des corps gras, sans avoir la ressource des cristallisations et des distillations. Il en résulte que, dans les réactions, même quand on opère sur une substances incomplexe, les divers corps de constitution encore albuminoïde qui prennent naissance s'entraînent réciproquement au moment où l'on tente de les séparer.

Et ces observations s'appliquent aux recherches de M. Lieberkühn : sa formule de l'albumine est entachée de graves causes d'erreur, qui tiennent au système préconçu qui l'a guidé.

Fonction chimique, isomérie et allotropie des matières albuminoïdes en général. — M. Danilewski, admettant que la chaux et la magnésie sont parties constituantes essentielles de la molécule albuminoïde, a été très frappé du fait que les substances qu'il a appelées *protalbiques* fussent douées d'acidité ou de basicité. Il a cherché à expliquer le fait en s'appuyant sur le système qui pré-

vaut aujourd'hui parmi les chimistes. A mes yeux, les faits s'expliquent plus expérimentalement sans l'admission des oxhydriles et des carboxyles, qui me paraissent comme des chevilles sans lesquelles le système ne tiendrait pas.

Il faut se souvenir qu'il n'est pas exact de penser que les acides et les alcalis se bornent à une simple action modificatrice : il y a toujours et nécessairement réaction, ce dont témoignent et le dégagement d'ammoniaque et la production d'acides organiques volatils. Si les substances protalbiques sont acides, c'est donc en vertu d'une autre cause que l'élimination du calcium et du magnésium et de leur remplacement par des oxhydriles. Avant de chercher à la connaître, il importe de savoir ce qu'il en est de la fonction basique ou acide des matières albuminoïdes naturelles.

Évidemment, M. Danilewski, partageant l'opinion commune en cela, les regarde comme neutres. Et cela n'a rien d'étonnant, puisque MM. Dumas et Cahours eux-mêmes les ont désignées comme étant « les matières azotées neutres de l'organisation ».

Mais M. Lieberkühn regardait l'albumine, la caséine, etc., comme des sels de soude ou de potasse. C'était admettre la fonction acide de la matière albuminoïde unique. Cette matière unique, Ch. Gerhardt la considérait comme un acide faible, tantôt soluble, tantôt insoluble, qu'il comparait aux modifications de l'acide tartrique anhydre, etc.

On avait noté, d'ailleurs, que la caséine rougissait ordinairement le papier de tournesol; M. Würtz, de son côté, avait vu que son albumine soluble, la primovalbumine, se comportait de même. Mais on pensait que cette réaction acide tenait à de l'acide libre, étranger, provenant de la préparation de ces matières.

Mais l'action sur le tournesol ne suffit pas pour prouver que telle substance est un acide; autrement le sulfate de cuivre en serait un.

Il résulte des faits de ce Mémoire qu'il est possible d'obtenir des solutions ammoniacales de caséine capables de rougir le tournesol, ce qui lève l'objection concernant l'acide étranger retenu

par la caséine dans la coagulation. Il en est de même des protéines : il m'est arrivé de manier de telles substances qui dégageaient l'acide carbonique du carbonate d'ammoniaque en se dissolvant.

Quant à la fonction basique des albuminoïdes, elle résulte des recherches de plusieurs chimistes, et notamment de MM. Millon et Commaille. Dans ce Mémoire j'ai cité des combinaisons chlorhydriques et acétiques très significatives, formées soit par des substances albuminoïdes naturelles, soit par les produits qu'on en obtient par l'action des alcalis ou des acides.

Sous le rapport de ces propriétés, les matières albuminoïdes naturelles se comportent donc comme les artificielles; il n'y avait donc pas de distinctions à établir à leur égard. Mais les unes et les autres constituent-elles des acides et des bases proprement dites, et ne faut-il pas distinguer quelque particularité dans le mode de formation de ces combinaisons?

Si l'on s'en tient aux apparences, la réponse n'est pas douteuse : on ne verra là rien d'insolite. Il est certain que, pour M. Lieberkühn, l'albumine séchée à 130° est un acide anhydre ayant pour formule :

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22},$$

produisant des albuminates neutres avec certaines bases MO :

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}, MO$$

et des bialbuminates avec certaines autres, M'O :

$$C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}M'O, C^{72}H^{56}Az^{9}SO^{22}HO,$$

c'est-à-dire des sels constitués sur le modèle des sulfates.

La facile décomposition de certaines combinaisons plombiques albuminoïdes, telles que celles de la primovalbumine, de la secondovalbumine, de la séralbumine, de l'hémoglobine, etc., par l'acide carbonique, vient à l'appui de l'opinion de Ch. Gerhardt :

elle a lieu parce que ces substances sont des acides faibles. Mais il y en a d'autres qui ne sont pas dans ce cas. La lactalbumine, qui reste avec la galactozymase dans le petit-lait, en peut être précipitée par l'extrait de saturne; mais la combinaison plombique n'est pas attaquée par l'acide carbonique. Le précipité plombique des albumines cristalliniennes de bœuf ne l'est pas non plus. Parmi les composés protéiniques de l'action de la potasse sur le gluten, il en est également dont la combinaison plombique n'est pas décomposée par l'acide carbonique. Dira-t-on que les albumines cristalliniennes, la lactalbumine, etc., sont des acides plus puissants?

Il faut le reconnaître, l'état de la science ne fournit pas de réponse plausible à ces questions.

La tendance des théories chimiques nouvelles, cela ressort du travail de M. Danilewski, est d'expliquer les phénomènes de la combinaison saline et les propriétés des albuminoïdes, sans se préoccuper de la théorie lavoisiérienne de l'acidité et sans avoir égard aux propriétés intrinsèques des composants élémentaires des corps.

Dans l'Introduction on a essayé de faire comprendre comment la théorie des amides et la théorie des substitutions pouvaient aider à expliquer la double fonction des albuminoïdes et les faits d'isomérie que l'analyse a révélés. Il serait inutile d'y insister et hors de propos d'entreprendre une dissertation sur les théories des sels, des amides et des substitutions, si ces théories ne fournissaient pas la solution des difficultés que M. Danilewski croit résoudre par une autre voie.

Toutefois, de ces théories je ne dirai que ce qui est strictement nécessaire, soit parce qu'elles ont été oubliées ou méconnues, soit parce qu'il est possible d'en déduire des conséquences non encore suffisamment réunies en corps de doctrine ou passées inaperçues.

Théorie lavoisiérienne de l'acidité; ses applications à la théorie des

amides et à celle des substitutions. — Lavoisier s'est exprimé comme ceci au sujet de la constitution des acides :

« Les acides sont formés par la combinaison *d'un principe acidifiant,* commun à tous, et *d'un radical particulier,* qui les différencie et qui les constitue plutôt tel acide que tel autre. »

Cet énoncé n'a pas cessé d'être vrai; il peut être répété au sujet des bases :

« Les bases sont formées par la combinaison *d'un principe acidifiant,* commun à toutes, et *d'un radical particulier,* qui les différencie et qui les constitue plutôt telle base que telle autre. »

Ce second énoncé n'est pas de Lavoisier, mais il découle de sa théorie comme d'une source.

Le *principe acidifiant* par excellence et universel, c'est l'oxygène; mais il peut, dans certaines circonstances, être suppléé par le soufre, le fluor, etc.

Le *radical* est aussi appelé *substance acidifiable* par Lavoisier; de même il y a des *substances basifiables.*

Et, poursuivant, l'immortel chimiste dit encore : « Les acides peuvent être regardés comme de véritables *principes salifiants,* et les substances auxquelles ils s'unissent pour former des sels neutres, comme des *bases salifiables.* »

Or, certainement, il n'y a point d'acide et point de base proprement dits sans oxygène, ou l'un des corps qui, grâce aux progrès de la science, doivent être considérés comme étant doués d'énergies semblables à la sienne. Incontestablement, il n'y a de vrais sels que ceux qui résultent de la combinaison du *principe salifiant* avec une *base salifiable* ainsi définis. C'est par un retour à l'époque antélavoisérienne qu'on appelle sels des combinaisons qui n'en ont que l'apparence.

Dans le langage postlavoisiérien, conforme au progrès de la science :

Le *radical,* la substance acidifiable ou basifiable, est ce que l'on nomme l'*élément positif,* simple ou composé (Lavoisier reconnaissait des radicaux composés: radical benzoïque, radical acétique, etc.),

de la combinaison, acide ou base. Le *principe acidifiant*, simple ou composé, est appelé *élément négatif*. Dans un sel la base ou *élément positif*, l'acide ou *élément négatif*, sont nécessairement composés.

L'acidité et la basicité résultent d'un certain rapport constant et nécessaire entre les énergies négatives et les énergies positives des composants.

Appelons *fonction* le rôle d'un corps dans une combinaison, en prenant ce mot avec la signification qu'il a en mathématiques : une quantité est dite *fonction* d'une ou de plusieurs autres quand elle en dépend, que l'on sache ou ne sache pas exprimer analytiquement cette dépendance.

L'acidité et la basicité sont fonction de l'agent acidifiant ou basifiant. Sans doute, dans un sens plus large, l'énergie chimique d'un composé est fonction de ses composants; mais l'acidité ou la basicité est elle-même fonction d'un certain rapport entre l'énergie négative de l'agent acidifiant et l'énergie positive du radical. Si dans ce rapport la quantité d'énergie négative est prépondérante, le composé sera un acide par rapport à un autre, où ce rapport est différent et où l'énergie négative ne sera pas prédominante; on conçoit, d'ailleurs, qu'il existe un certain rapport entre les quantités d'énergie négative et positive en vertu duquel le composé sera constitué à l'état singulier, ni acide, ni base. Expliquons par un exemple cette théorie.

Soient les combinaisons oxygénées du manganèse :

MnO — Protoxyde de manganèse : base.
Mn^2O^3 — Sesquioxyde de manganèse : base très faible.
Mn^3O^4 — Sel.
MnO^2 — Bioxyde de manganèse : singulier.
MnO^3 — Acide manganique. Acide faible.
Mn^2O^7 — Acide hypermanganique. Acide plus puissant.

La notion lavoisiérienne que l'acidité est fonction de l'oxygène a été si bien oubliée, que Ch. Gerhardt rapportait à une modification survenue dans le radical la fonction nouvelle acquise par

l'accumulation de l'oxygène. « Les combinaisons chromées, disait-il, ne renferment pas toujours le chrome à l'état de métal : dans l'acide chromique cet élément se comporte comme le soufre, le chlore et d'autres corps non métalliques. » De là la dénomination de *manganosum* et de *manganicum* appliquée au manganèse dans le protoxyde et dans le sesquioxyde. De là aussi les expressions d'hydrogène basique, d'hydrogène alcoolique, etc.

En chimie minérale, qu'il s'agisse de combinaisons métalliques ou métalloïdiques, l'acidité augmentant avec l'accumulation de l'oxygène est un fait d'expérience vulgaire. Je ne discute pas la question de savoir si de nouveaux radicaux composés se constituent par le fait de l'accumulation de l'oxygène; mais en chimie organique les choses se passent vraiment ainsi.

Soit l'alcool considéré comme sel d'oxyde d'éthylium.

$$(C^4H^5)O,HO$$

Hydrate d'oxyde d'éthylium.

L'éthylium a la fonction métallique; l'oxyde d'éthylium est une base. A deux équivalents d'hydrogène substituons deux équivalents d'oxygène dans le radical, il viendra :

$$(C^4H^3O^2)O,HO$$

Acétate d'oxyde d'hydrogène.

L'éthylium est devenu l'acétyle, c'est-à-dire un radical d'acide au lieu d'un radical de base.

Soit encore l'acide phénique :

$$(C^{12}H^5)O,HO$$

Hydrate d'oxyde de phényle.

La fonction acide de ce composé est si peu prononcée qu'on le nomme phénol, pour le rapprocher des alcools. Par substitution

introduisons dans son radical du chlore ou de la vapeur nitreuse, deux radicaux d'acide; il en résultera par exemple :

$$(C^{12}H^2Cl^3)O, HO$$

qui est le trichlorophénate d'oxyde d'hydrogène, dit acide trichlorophénique;

$$[C^{12}H^2(NO^4)^3]O, HO,$$

qui est le trinitrophénate d'oxyde d'hydrogène, dit acide trinitrophénique, c'est-à-dire des combinaisons dont la fonction acide est énergique.

Ces exemples suffisent pour faire voir qu'en introduisant de l'oxygène ou d'autres énergies de même fonction à la place de l'hydrogène, on change la fonction basique ou acide faible en fonction acide très décidée.

La réciproque est-elle vraie? Qu'arrive-t-il si l'on substitue à l'oxygène des énergies moins négatives ou positives?

Supposons que l'oxygène de l'oxyde d'éthyle soit remplacé par de l'iode, le résultat sera l'iodure d'éthyle :

$$(C^4H^5)I,$$

lequel ne contracte pas combinaison avec les acides : la basicité est perdue.

Dans l'iodure d'éthyle substituons le tellure à l'iode, il viendra :

$$(C^4H^5)Te.$$

Or le tellurure d'éthyle fonctionne comme un métal, car

$$(C^4H^5Te)Br$$

est le bromure de telluréthyle. De même

$$(C^4H^5Te)O, C^4H^3O^3, (C^4H^5Te)O, HO$$

est l'acétohydrate d'oxyde de telluréthyle.

Soit encore la substitution du mercure à l'oxygène dans l'oxyde d'éthyle; on a :

$$(C^4 H^5) Hg$$
Mercuréthyle.

$$(C^4 H^5) Hg^2$$
Dimercuréthyle.

Le premier ne fonctionne pas comme métal, il paraît être singulier; mais le second peut former

$$[(C^4 H^5) Hg^2] O, HO,$$

qui est l'hydrate d'oxyde de dimercuréthyle, lequel constitue une substance soluble dans l'eau, alcaline et caustique, etc.

Considérons maintenant les combinaisons dans lesquelles l'amidogène est substitué à l'oxygène d'un acide ou d'un oxyde organique.

Quel que soit le mode de génération d'une amide proprement dite, on doit considérer un tel composé comme représentant un acide lavoisiérien, ce que l'on nomme improprement, aujourd'hui, anhydride, dont un équivalent d'oxygène est substitué par un équivalent d'amidogène.

On a changé la conception première de l'idée d'amide en disant que ce sont des ammoniaques composées, et l'on a appelé *amines* celles dans lesquelles la fonction ammoniacale est très prononcée; distinction, à mes yeux, inutile autant que fausse. La seule différence essentielle qu'il y ait entre les *amines* et les *amides*, c'est que, dans les conditions où ces dernières sont attaquées par la potasse, celles-là ne le sont pas.

On a donc :

$(C^2 O^2) O$. Acide oxalique.	$(C^2 O^2) NH^2$. Oxamide.
$(C^4 H^5) O$. Oxyde d'éthyle.	$(C^4 H^5) NH^2$. Éthylamide.
$(C^4 H^3 O^2) O$. Acide acétique.	$(C^4 H^3 O^2) NH^2$. Acétamide.
$(C^{14} H^5 O^2) O$. Acide benzoïque.	$(C^{14} H^5 O^2) NH^2$. Benzamide.

Dans l'oxamide la fonction acide n'est pas éteinte, car elle peut se combiner de toute pièce avec l'oxyde de mercure :

$$(C^2O^2, NH^2)^2 Hg O,$$

mais la fonction ammoniacale n'y est pas prononcée.

Dans la benzamide, la fonction acide est éteinte, et c'est par la substitution du mercure à la place de l'hydrogène dans l'amidogène que se fait la combinaison quand on fait réagir le bioxyde de mercure sur elle :

$$C^{14}H^5O^2, NH^2 + Hg O = HO + C^{14}H^5O^2 (NHHg).$$

La fonction ammoniacale s'y manifeste, car elle contracte combinaison avec l'acide chlorhydrique :

$$(C^{14}H^5O^2, NH^2), HCl.$$

Il en est de même de l'acétamide, mais la fonction ammoniacale y est bien plus prononcée, car elle donne le nitrate :

$$(C^4H^3O^2, NH^2), HO, NO^5,$$

lequel est constitué comme le nitrate d'éthylamide :

$$(C^4H^5, NH^2) HO, NO^5.$$

Ainsi, l'oxygène ayant été remplacé par l'amidogène, principe moins négatif, la fonction acide diminue ou disparaît, et la fonction ammoniacale se manifeste ou ne se manifeste pas.

Il n'y a donc pas de différence essentielle entre l'éthylamide et l'acétamide; seulement la fonction ammoniacale est infiniment plus prononcée dans la première; elle peut l'être davantage en substituant de l'éthylium [1] à l'hydrogène dans l'amidogène; alors la fonction ammoniacale devient maximum, si bien que

$$(C^4H^5), N(C^4H^5)^2, \text{ la triéthylamine},$$

[1] Le fait que l'éthylium est à fonction plus métallique que l'hydrogène résulte de ce que $(C^4H^5)O$ forme des sels neutres et saturés avec les acides, tandis qu'avec les mêmes acides HO forme des sels neutres à réaction acide.

IMPRIMERIE NATIONALE.

peut produire

$$[N(C^4H^5)^4]O,HO$$, l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium,

composé stable, tandis que

$$(NH^4)O,HO$$

ne l'est pas.

Mais si la fonction ammoniacale peut être ainsi accrue par la substitution de radicaux plus métalliques que l'hydrogène dans l'amidogène, elle peut être amoindrie en substituant des énergies négatives à la place de l'hydrogène dans le radical même d'une amine. Exemple :

$C^{12}H^7N = (C^{12}H^5)NH^2$. Aniline ou phénylamine. Son chlorhydrate est neutre.

$(C^{12}H^4Cl)NH^2$. Chloraniline. Son chlorhydrate est à réaction acide.

$(C^{12}H^2Cl^3)NH^2$. Trichloraniline. Ne forme plus de sels. Fonction ammoniacale supprimée.

$[C^{12}H^2(NO^4)^3]NH^2$. Trinitraniline. Ne forme pas de sels. Fonction ammoniacale supprimée.

Non seulement la fonction ammoniacale est amoindrie dans la chloraniline, puisque son chlorhydrate est à réaction acide, mais elle est supprimée dans la trichloraniline et la trinitraniline, puisqu'elles ne peuvent plus contracter combinaison avec les acides.

Qu'arrive-t-il lorsque l'amidogène est substitué à l'hydrogène dans le radical d'un acide? Soit l'acide benzoïque, dont la fonction acide est perdue quand il devient benzamide.

Je remarque d'abord que la fonction acide est accrue quand l'acide benzoïque devient acide nitrobenzoïque :

$(C^{14}H^5O^2)O,HO$. Benzoate d'oxyde d'hydrogène.

$[C^{14}H^4(NO^4)O^2]O,HO$. Nitrobenzoate d'oxyde d'hydrogène. Acide plus puissant que le benzoïque.

$[C^{14}H^4(NH^2)O^2]O,HO$. Amidobenzoate d'oxyde d'hydrogène. Acide moins puissant que le benzoïque.

L'acide amidobenzoïque est vraiment un acide, car, dans la formule ci-dessus, l'eau peut être remplacée par d'autres bases et ces autres sels ont encore la constitution des benzoates :

$[(C^{14}H^4(NH^2)O^2]O, AgO$. Amidobenzoate d'oxyde d'argent.

L'acide acétique offre des relations semblables, de même que l'acide propionique, l'acide valérique et d'autres acides. Leurs dérivés amidés intéressent l'histoire des matières albuminoïdes d'une façon toute particulière.

$[(C^4H^2(NH^2)O^2]O, HO$. Amidacétate d'oxyde d'hydrogène. Glycocolle.

$[(C^6H^4(NH^2)O^2]O, HO$. Amidopropionate d'oxyde d'hydrogène. Alanine.

$[(C^8H^6(NH^2)O^2]O, HO$. Amidobutyrate d'oxyde d'hydrogène. Propalanine.

$[(C^{10}H^8(NH^2)O^2]O, HO$. Amidovalérate d'oxyde d'hydrogène. Butalanine.

$[(C^{12}H^{10}(NH^2)O^2]O, HO$. Amidocaproate d'oxyde d'hydrogène. Leucine.

Et tous ces composés forment des sels qui ont la constitution des sels des acides dont ils dérivent. Mais la substitution de l'amidogène à l'hydrogène y a introduit la fonction ammoniacale, par suite la fonction acide a diminué; ces acides, en effet, sont des acides faibles, et la fonction ammoniacale s'y prononce de telle façon que l'union avec les acides devient possible. Mais ici se présente une particularité bien digne d'attention : ce n'est pas l'acide lui-même qui possède la fonction ammoniacale, c'est son sel d'oxyde d'hydrogène dans sa totalité. Par exemple, soient les chlorhydrates et les nitrates :

$$\{[C^{14}H^4(NH^2)O^2]O, HO\}HCl; \; \{[C^{14}H^4(NH^2)O^2]O, HO\}HO, NO^5,$$

chlorhydrates et nitrates dits d'acide amidobenzoïque, d'acide amidacétique, etc. Oui, voilà une particularité que la théorie lavoisiérienne et celles des amides et des substitutions mettent en évidence; elles disent que ce sont des sels à base d'eau qui, dans

leur totalité, se comportent, à l'égard de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, comme le ferait l'ammoniaque elle-même. Comment cela peut-il se faire? Les chimistes, en se fondant sur les nouvelles doctrines, ont imaginé des échafaudages singuliers de formules pour représenter ces composés comme étant des dérivés de l'ammoniaque. Je crois que les choses se passent plus simplement : l'acide sollicite ou détermine un arrangement intérieur de la molécule qui, pour l'amidobenzoate d'eau et pour l'amidacétate, par exemple, est le suivant :

$$[(C^{14}H^5O^4)NH^2]HO, NO^5$$
$$[(C^4H^3O^4)NH^2]HO, NO^5$$

Or l'amidobenzoate d'eau et le glycocolle, traités par l'acide azoteux, donnent, l'un l'acide oxybenzoïque, l'autre l'acide glycollique, qui est l'acide oxyacétique, comme le feraient l'oxybenzamide et la glycollamide, quoique l'acide amidobenzoïque et l'amidacétique ne contiennent pas l'oxybenzamide ni la glycollamide, et que ces deux substances soient fort différentes de ces deux acides. L'arrangement que la formule suppose ne subsiste qu'autant que les acides amidés sont soumis à l'influence salifiante de l'acide, de même que l'ammoniaque et l'eau ne se réunissent sous la forme d'oxyde d'ammonium que dans les sels ammoniacaux d'acides oxygénés.

Les acides amidés possèdent donc une double fonction, de la même manière que les amides proprement dites, mais sous une forme tout à fait différente.

On découvre des faits analogues dans une autre classe de combinaisons de l'ordre des amides; il s'agit des acides *amiques*.

Le type de ces acides est l'acide oxamique. Si l'on considère que le cyanogène peut se transformer en oxamide en fixant deux équivalents d'eau :

$$C^2N + 2HO = C^2O^2, NH^2,$$

il deviendra évident que l'acide oxalique est C^2O^3. Quoi qu'il en

soit, si l'on ramène la formule de l'acide oxalique à son équivalent, l'oxalate d'eau est

$$C^2O^3, HO.$$

C'est la formule classique, celle sous l'empire de laquelle a été fondée la théorie des amides. L'acide oxamique peut être exprimé par les deux systèmes de formules que voici :

$$C^4O^5NH^2, HO = (C^2O^2NH^2, C^2O^3)HO,$$

qui représentent l'oxamate d'eau.

La formation de l'oxaméthane conduit à la seconde formule :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^3C^4H^5O \\ C^2O^3C^4H^5O \end{matrix}\right\} + NH^3 = C^4H^5O, HO + (C^2O^2NH^2, C^2O^3)C^4H^5O.$$

La première formule représente l'acide oxamique comme le résultat de la contraction de deux équivalents d'acide oxalique après la substitution d'un équivalent d'amidogène à un équivalent d'oxygène; la seconde, comme l'union par contraction de l'amide et de l'acide. La seconde hypothèse est encore légitimée par le fait que l'oxamide longtemps bouillie avec de l'eau ammoniacale se convertit en oxamate d'ammoniaque :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2, NH^2 \\ C^2O^2, NH^2 \end{matrix}\right\} + 2HO = (C^2O^2NH^2, C^2O^3)NH^4O.$$

L'exemple de l'acide oxamique montre clairement que l'amidogène étant substitué à l'oxygène a réduit de moitié la capacité de saturation de l'acide oxalique. Malgré la substitution, l'acide oxamique pas plus que l'oxamide ne possède la fonction ammoniacale. Il en est autrement de deux autres combinaisons analogues dont je vais parler et qui intéressent les matières albuminoïdes : l'urée et l'asparagine.

L'urée est isomère de la carbamide et du cyanate d'ammo-

niaque; mais ni la carbamide ni le cyanate d'ammoniaque ne possèdent la fonction ammoniacale. D'autre part, la carbamide étant

$$CO, NH^2$$

ne représente pas la quantité qui est l'équivalent de l'urée, lequel en est le double. M. Dumas représentait l'urée par la formule théorique :

$$(C^2 O^2) (NH^2)^2,$$

qui est la vraie. La théorie qui me paraît l'expression de l'expérience, et qui rend compte à la fois de la fonction ammoniacale de l'urée et de son équivalent, est la suivante. L'urée n'est pas la carbamide, mais la *carbamamide*. Mettons cela en évidence.

L'uréthane ou carbamate d'oxyde d'éthyle a été produit par M. Dumas en faisant agir l'ammoniaque sur l'éther chloroxycarbonique. M. Cahours l'a produit en imitant la réaction qui fournit l'oxaméthane. L'ammoniaque aqueuse, même à froid, donne l'uréthane en agissant sur le carbonate d'oxyde d'éthyle; la réaction est plus rapide à 100°.

$$\left.\begin{matrix} CO^2, C^4H^5O \\ CO^2, C^4H^5O \end{matrix}\right\} + NH^3 = C^4H^5O, HO + \underset{\text{carbamate.}}{(CONH^2, CO^2) C^4H^5O}.$$

Or M. Natanson ayant chauffé, en tube scellé, le mélange contenant un excès d'ammoniaque qui donne l'uréthane jusqu'à 180°, a obtenu en même temps une certaine quantité d'urée; celle-ci résulte donc de l'action de l'ammoniaque sur l'acide carbamique de l'uréthane :

$$(CO, NH^2, CO^2) C^4H^5O + NH^3 = C^4H^5O, HO + \underset{\text{carbamamide.}}{(CO, NH^2, CONH^2)}.$$

J'ai exposé ailleurs [1] comment la théorie des amides explique la

[1] *Lettres historiques sur la chimie*, 2e série, p. 291 et suivantes (1870).

conversion du cyanate d'ammoniaque en urée. La formule de l'urée est donc précisément celle que M. Dumas lui avait attribuée. Et c'est en tant que *carbamamide* qu'elle possède la fonction ammoniacale. Résultat important au point de vue de l'isomérie et des théories chimiques.

L'asparagine et l'acide aspartique sont entre eux comme l'urée et l'acide carbamique.

La malamide et l'asparagine sont isomères; de plus, dans les notations modernes, elles ont la même formule. Dans la théorie que j'expose, la malamide étant

$$C^4H^2O^3, NH^2 = C^4H^4NO^3,$$

l'asparagine est

$$(C^4H^2O^3NH^2, C^4H^2O^3NH^2) = C^8H^8N^2O^6,$$

c'est-à-dire la *malamamide*. Mais cette conclusion résulte d'un autre ordre de considérations que pour l'urée.

Les travaux de Piria et de M. Dessaignes ont démontré que l'asparagine est un dérivé de l'acide malique; M. Pasteur a découvert que l'acide aspartique obtenu par M. Dessaignes est inactif; mais les états actifs de l'acide aspartique peuvent être transformés dans l'état inactif. La malamide non seulement n'est pas identique à l'asparagine, elles diffèrent l'une de l'autre autant par la fonction que par leurs pouvoirs rotatoires.

L'asparagine, soumise à l'ébullition dans l'eau en présence de la baryte ou de la potasse caustique, ne perd que la moitié de son azote à l'état d'ammoniaque pour se convertir en acide aspartique; l'ébullition avec l'acide chlorhydrique conduit au même résultat, ce qui s'explique aisément si l'asparagine est la malamamide :

$$\underbrace{(C^4H^2O^3NH^2, C^4H^2O^3NH^2)}_{\text{malamamide}} + BaOHO =$$

$$NH^3 + \underbrace{(C^4H^2O^3NH^2, C^4H^2O^4)BaO}_{\text{malamate de baryte}}.$$

L'asparagine a donc la même constitution que l'urée. La fonction ammoniacale y est très prononcée; elle se combine avec les acides comme l'urée et comme l'ammoniaque; et ce qui est très remarquable, l'acide aspartique également, mais non l'acide lui-même, mais l'aspartate d'oxyde d'hydrogène en totalité, comme les acides amidés proprement dits.

Les sels d'asparagine avec les acides sont normaux : pour l'acide chlorhydrique, la combinaison est en totalité, comme avec l'ammoniaque; pour les acides oxygénés, grâce au concours d'un équivalent d'eau.

L'asparagine et les oxydes métalliques réagissent. Pour représenter le composé, Ch. Gerhardt a donné l'égalité :

$$C^8 H^7 M N^2 O^6 = C^8 H^7 N^2 O^5, MO,$$

ce qui ne peut pas être. La combinaison de l'oxyde de mercure, par exemple, se fait par substitution comme pour la benzamide :

$$(C^4 H^2 O^3 NH^2, C^4 H^2 O^3 NH^2) + HgO =$$
$$[(C^4 H^2 O^3 NH^2, C^4 H^2 O^3 (NHHg)] + HO,$$

c'est-à-dire que l'un des amidogènes est devenu *mercuramidogène.* L'eau dégagée n'est pas de l'eau déplacée, mais de l'eau de réaction [1].

Les aspartates métalliques sont normaux, mais le chlorhydrate a pour formule :

$$[(C^4 H^2 O^3 NH^2, C^4 H^2 O^4) HO] HCl.$$

En traitant la question d'isomérie, je reviendrai sur ces faits, auxquels se rattachent les nitriles correspondants aux amides et

[1] On a cherché à faire une asparagine ammonique, comme on avait fait pour le mercure, le cadmium, le cuivre, etc. L'oxyde d'ammonium ne peut pas s'y prêter parce que son hydrate même est instable; mais on pourrait obtenir une asparagine tétréthylammonique.

les amides aux acides amiques; mais ces derniers composés ne me paraissent pas directement se rattacher à la constitution des albuminoïdes.

L'histoire si curieuse des amides d'aldéhydes : l'hydrobenzamide, la furfuramide, la salhydramide, l'anishydramide, s'y rattacherait plus directement par les transformations isomériques ou allotropiques que les alcalis font subir à plusieurs d'entre elles et par la différence du mode d'action des alcalis et des acides; mais le sujet m'entraînerait trop loin.

Mais si l'étude des amides d'aldéhydes ne fournit jusqu'ici que peu de renseignements concernant la constitution et la fonction des albuminoïdes, il n'en est pas de même d'une amide complexe par son radical, lequel la rattache aux aldéhydes, à la glucose et aux acides de la série formique : l'amygdaline, laquelle a plus d'une analogie avec les albuminoïdes.

Amygdalamide. — Dans l'Introduction j'ai déjà considéré l'amygdaline comme étant l'amide de l'acide amygdalique :

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{40}H^{25}O^{22}, NH^{2}.$$

Cela résulte du mode d'action de l'eau de baryte qui expulse l'amidogène à l'état d'ammoniaque en formant l'amygdalate de baryte. Si la synthèse n'a pas encore confirmé cette déduction, cela tient à la difficulté de préparer l'amygdalate d'oxyde d'éthyle.

On ne connaît pas de combinaisons d'acides ou de bases avec l'amygdaline. D'un travail inédit sur cette substance, entrepris pour éclairer la question des albuminoïdes, j'extrais ce qui suit.

L'amygdaline est lévogyre comme les albuminoïdes; M. Bouchardat a depuis longtemps déterminé son pouvoir rotatoire : $-46°,3$. En le déterminant à mon tour, je me suis bientôt aperçu que l'amygdaline, même très pure, que l'on conserve longtemps avec son eau de cristallisation, s'altère en quelque chose et que son pouvoir rotatoire s'élève. Celle qui a été récemment recristal-

IMPRIMERIE NATIONALE.

lisée, séchée d'abord dans le vide sec, puis à 120°, a pour pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_j = 44°,9 \searrow,$$

nombre voisin de celui de M. Bouchardat.

Composé plombique d'amygdaline. — L'extrait de saturne ne précipite pas les solutions d'amygdaline, mais bien l'extrait de saturne ammoniacal. Le précipité plombique, encore humide, est décomposé par l'acide carbonique : l'amygdaline en ressort intacte, avec son pouvoir rotatoire propre.

Composé acétique d'amygdaline. — La combinaison s'obtient en dissolvant, à l'aide de la chaleur, l'amygdaline dans l'acide acétique monohydraté. Les cristaux essorés et séchés sur l'acide sulfurique, aussitôt analysés, ont pour formule :

$$C^{40}H^{27}NO^{22}, HO, C^4H^3O^3.$$

Ils perdent incessamment l'acide acétique, et par la distillation avec l'eau on l'en expulse complètement, ainsi qu'il arrive aux combinaisons acétiques des albuminoïdes.

Le pouvoir rotatoire de l'acétate d'amygdaline est :

$$[\alpha]_j = 38°,1 \searrow$$

L'acide acétique abaisse ce pouvoir rotatoire, car, en calculant le pouvoir rotatoire de l'amygdaline en considérant l'acide acétique de la combinaison comme faisant partie du dissolvant, on trouve :

$$[\alpha]_j = 43° \searrow$$

et ce résultat rappelle ce qui arrive pour la caséine.

L'amygdaline n'est pas attaquée par l'acide sulfurique comme elle l'est par la baryte; lorsque l'on soumet cette substance à la

distillation avec de l'acide sulfurique convenablement étendu, il distille un liquide très légèrement acide, contenant beaucoup d'acide cyanhydrique et pas une quantité appréciable d'essence d'amandes amères. Le résidu acide de la distillation, étant exactement saturé par le carbonate de baryte, de manière à éliminer la totalité de l'acide sulfurique, développe tout à coup l'odeur de l'essence d'amandes amères, et si l'on distille le liquide saturé et filtré, il passe une grande quantité d'hydrure de benzoyle dans un liquide légèrement ammoniacal. Le résidu de la nouvelle distillation réduit le réactif cupropotassique [1].

Les matières albuminoïdes soumises à l'action des acides sont, elles aussi, autrement attaquées par les acides que par les alcalis. Les réactions étant diverses pour une amide moins complexe telle que l'amygdaline, il n'est pas étonnant qu'elles le soient pour celles qui sont de toutes les combinaisons les plus compliquées.

L'exemple de l'amygdaline montre assez que l'on ne peut pas déduire de l'action de la potasse et de l'acide sulfurique une équation qui satisfasse au dédoublement de cette substance par la synaptase :

$$C^{40}H^{27}NO^{22} + 4HO = 2C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{5}O^{2}, H + C^{2}NH.$$

Or un composé complexe ne peut donner, dans les réactions non violentes ou physiologiques, comme est celle de la synaptase, que ce qu'il contient virtuellement.

La réaction de la baryte nous montre dans l'amygdaline l'existence d'un radical qui résiste aux alcalis; c'est donc ce radical qui contient virtuellement les divers termes du dédoublement. Tout serait expliqué si l'on pouvait représenter l'acide amygdalique comme le résultat de l'union par addition d'une molécule d'hydrate

(1) M. Chiozza a fait une observation analogue, mais il n'a pas noté la formation de l'acide cyanhydrique, ni celle de l'ammoniaque; de plus, d'après son observation, le liquide réducteur saturé serait un sel de baryte. (Ch. Gerhardt, *Traité de chimie organique*, t. III, p. 200.)

de carbone avec un acide formique contenant le radical benzoïque primaire; par exemple, l'acide amygdalique :

$$[C^{24}H^{20}O^{20}\{C^2(C^{14}H^5)\}O^2]O,HO$$

et l'amygdaline :

$$[C^{24}H^{20}O^{20}\{C^2(C^{14}H^5)\}O^2]NH^2.$$

Quand l'amygdaline est détruite par la synaptase, le terme benzoformique se dédouble de lui-même :

$$C^2(C^{14}H^5)O^2NH^2 = C^2NH + C^{14}H^5O^2, H$$

et l'eau n'intervient que pour transformer le terme hydrate de carbone en glucose :

$$C^{24}H^{20}O^{20} + 4HO = 2C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Si c'est l'acide amygdalique, des six équivalents d'eau intervenants, deux réagissent sur le terme benzoformique et il vient :

$$C^2(C^{14}H^5)O^3, HO + 2HO = C^2HO^3, HO + C^{14}H^5O^2, H$$

et les quatre autres forment la glucose.

L'hypothèse du radical benzoyle primaire est du même ordre que celle de l'acétyle dans l'acétronitrile :

$$C^4H^3, N + 4HO = C^4H^3O^3 + NH^4O;$$

dans l'acétonitrile, l'acide acétique de l'acétate d'ammoniaque n'est plus représenté que par C^4H^3, et l'ammoniaque par N. Dans le cyanogène ou oxalonitrile, l'acide oxalique est représenté par le carbone et l'oxyde d'ammonium par l'azote. Mon hypothèse n'a donc rien d'improbable. Du reste, il y a des exemples où des phénomènes du même ordre se produisent; la théorie des amides

et celle des substitutions l'expliquent très simplement : il faut en citer deux ou trois exemples pour terminer sur ce point.

L'acide benzolactique se forme par la réaction de l'acide benzoïque sur l'acide lactique, par un phénomène de substitution :

$$C^6H^5O^5, HO + C^{14}H^5O^3HO = C^6H^4(C^{14}H^5O^2)O^5, HO + 2HO.$$

C'est un acide plus énergique que l'acide benzoïque.

L'acide glycocholique peut s'écrire comme étant l'acide amidacétocholique :

$$C^{48}H^{39}O^9, HO + C^4H^2(NH^2)O^3HO =$$
$$C^{48}H^{38}(C^4H^2, NH^2, O^2)O^9, HO + 2HO.$$

Et l'acide taurocholique comme résultat d'une substitution plus compliquée de la taurine dans le même acide cholique :

$$C^{48}H^{39}O^9, HO + C^4H^7NS^2O^6 =$$
$$C^{48}H^{37}(C^4H^7NS^2O^4)O^9, HO + H^2O^2.$$

Et si l'on considère que la taurine est la même chose que l'iséthionamide isomère du sulfamate d'éthyle, on concevra comment des acides amiques peuvent entrer par substitution dans des molécules encore plus compliquées que celles-là.

Concluons donc de ces considérations que la forme des combinaisons des albuminoïdes avec les oxydes métalliques peut être constituée sur le type salin proprement dit, comme le font l'acide aspartique, les acides *amiques* en général et les acides amidés; sur le type des combinaisons de l'urée ou de l'oxamide avec l'oxyde de mercure; ou enfin sur le type par substitution, comme l'asparagine, l'acétamide, la benzamide, etc.

Quant aux combinaisons avec les acides, elles peuvent aussi être de forme saline, comme celles de l'asparagine, de l'acétamide, de la benzamide, de l'amygdaline, ou des acides amidés, ou de l'acide aspartique; mais elles peuvent être aussi de substi-

tution, comme l'acide benzolactique, le benzoglycollique. Cependant il n'y a, parmi les combinaisons des amides avec l'acide acétique, rien de comparable à celles de la caséine avec cet acide, puisqu'elle en peut fixer trente pour cent. Des recherches ultérieures, je l'espère, résoudront ces difficultés.

Quoi qu'il en soit, il est évident que la théorie des amides et celle des substitutions résolvent simplement, expérimentalement, les problèmes que M. Danilewski cherchait à résoudre par une autre voie.

Il résulte aussi de cette étude que, si les propriétés des amides et des composés amidés sont fortement dépendantes de l'amidogène, elles ne dépendent guère moins de leur radical, qui les fait plutôt telle amide que telle autre. Pourquoi l'asparagine ne se résout-elle pas immédiatement en acide malique sous l'influence de la potasse, comme l'urée en acide carbonique, l'acétamide en acide acétique avec dégagement d'ammoniaque? Pourquoi l'hydrobenzamide, la furfuramide, ne se résolvent-elles pas en hydrure de benzoyle ou en furfurol sous l'influence de la potasse, tandis qu'elles le font si aisément sous celle de l'acide chlorhydrique? Pourquoi la leucine, soumise à l'action de la potasse, donne-t-elle de l'acide valérique avec production d'ammoniaque et d'acide carbonique, tandis que le sucre de gélatine, qui devrait produire l'acide formique et de l'ammoniaque, fournit l'acide oxalique et du cyanure, si ce n'est que la manière d'être du radical, ses propriétés individuelles, sa stabilité, ont une influence considérable?

D'où il suit que, dans l'étude des albuminoïdes par les réactifs, il faut éviter les réactions violentes et sans cesse se préoccuper des réactions secondaires. Lorsque, par exemple, on découvre l'acide oxalique et l'acide carbonique en même temps que l'ammoniaque parmi les produits formés en présence de la baryte à température élevée, on n'a pas le droit de conclure à l'existence de l'oxamide ou de l'urée dans la molécule albuminoïde, car ces deux acides peuvent provenir d'une réaction secon-

daire des produits normaux d'une première transformation du sucre de gélatine, qui est un acide amidé.

Le rôle prépondérant du radical, dans les réactions des composés amidés par substitution, est manifesté d'une façon frappante dans la réaction de deux acides isomères, l'acide hippurique et l'acide de M. Foster.

L'acide hippurique est le dérivé benzoylé de l'acide amidacétique, l'autre le dérivé acétylé de l'acide amidobenzoïque; le premier est du type acétique, l'autre du type acide benzoïque. L'un reproduit l'acide benzoïque et le sucre de gélatine, l'autre l'acide acétique et l'acide amidobenzoïque, lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide chlorhydrique. Soumis à l'action de l'acide azoteux, le premier produit l'acide benzoglycollique, l'autre des dérivés nitrés mal connus. Dans l'acide hippurique on peut, par substitution, introduire de la vapeur nitreuse dans le benzoyle et en séparer l'acide nitrobenzoïque; dans l'autre on ne le peut pas.

C'est là l'image, suivant moi, la plus fidèle de l'isomérie dans les matières albuminoïdes de même composition, complication à part.

Ce qui a été dit de l'amygdaline, de l'action de la potasse sur la leucine et sur le sucre de gélatine, de l'acide hippurique et de son inverse l'acide acétamidobenzoïque, prouve que l'on ne peut pas arriver à découvrir leur constitution en les soumettant à une seule réaction : c'est par l'ensemble de réactions diverses qu'on y peut arriver ou par la synthèse.

En 1856 [1], après avoir discuté les résultats des réactions réalisées par les alcalis, les acides, les agents d'oxydation, les ferments et par les actes physiologiques sur les albuminoïdes, j'ai construit la formule d'une albumine idéale qui devait contenir en puissance (comme l'amygdaline contient la glucose, le benzoyle, le formyle et l'ammoniaque) les divers termes incomplexes fournis par ces réactions.

[1] *Essai sur les substances albuminoïdes*, p. 31.

La formule calculée d'après la loi de Piria appliquée à l'amygdaline, savoir :

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2\,C^{12}H^{12}O^{12} + C^{2}H^{2}O^{4} + AzH^{3} - 8\,HO$$

c'est-à-dire en supposant que, dans la nature, l'amygdaline résulte de l'union de cinq éléments avec élimination d'eau, l'eau éliminée s'obtient en multipliant par 2 le nombre des éléments réagissants diminué d'une unité : dans le cas présent $(5-1)\times 2 = 8$ [1]; cette formule idéale, dis-je, dans laquelle intervenaient quinze éléments avec élimination de 28 équivalents d'eau, devait représenter l'ensemble des réactions des albuminoïdes dans les diverses circonstances. Il se trouvait que, pour revenir aux composants initiaux, la molécule devait fixer autant d'équivalents d'eau qu'elle contenait d'équivalents d'azote.

Une molécule complexe ne fournit que ce qu'elle contient réellement en puissance virtuellement; en exceptant les réactions violentes par le feu, un alcool ordinaire ne fournit que ce qui est d'un alcool; par les agents oxydants on n'obtiendra jamais, avec l'alcool, d'acide benzoïque, d'hydrate de carbone, etc. Or les albuminoïdes fournissent l'acide benzoïque dans l'oxydation par l'hypermanganate, de l'hydrure de benzoyle dans d'autres circonstances; j'ai donc supposé que l'acide hippurique était un élément virtuel de la molécule albuminoïde. La bile contient les acides taurocholique et glycocholique; j'ai donc supposé que ces acides se formaient dans le foie par un dédoublement de la même molécule qui les contient. On a bien reconnu que dans la bile d'oie existent les acides chénocholique et taurochénocholique, dans la bile de porc l'acide hyoglycocholique, mais cela importe peu, car ces acides sont ou homologues ou très voisins de ceux de la bile de bœuf; de même j'ai admis la molécule si particulière de l'acide urique si voisin de la xanthine et de l'hypoxanthine, l'urée, la leucine, la tyrosine, la créatine, la créatinine, l'inosite, etc. Et j'ajoutais : « Le principe

[1] *Essai sur les substances albuminoïdes*, p. 20.

expérimental que j'ai pris pour point de départ n'en serait pas moins applicable lors même qu'on découvrirait d'autres produits de réaction. » Eh bien, cela a été confirmé; on a pu découvrir l'acide aspartique, l'acide glutamique, mais on n'a pas infirmé la conclusion de ma thèse. Et ce qui prouve que l'attaque des albuminoïdes à haute température par la baryte, sous pression, ne conduit pas à la solution du problème, c'est que j'ai vainement cherché des dérivés benzoïques parmi les produits que l'on a obtenus. Oui, on a été obligé de reconnaître que les albuminoïdes sont des amides complexes formées d'amides et de dérivés amidés; on a même été obligé d'y admettre un hydrate de carbone et, bien plus, que tous les albuminoïdes, même en opérant sur des mélanges, ne donnent pas identiquement les mêmes produits.

En admettant l'acide taurocholique comme partie constituante des albuminoïdes, j'expliquais naturellement la présence du soufre, sans l'y admettre en nature, comme le supposait Ch. Gerhardt, à la place de l'oxygène. Je regarde de plus en plus l'hypothèse comme fondée [1].

L'existence des acides de la bile dans la molécule albuminoïde explique très simplement la grandeur de cette molécule, sans y admettre un grand nombre de radicaux plus simples. La formule idéale de l'albumine contient 216 équivalents de carbone, etc. Il en résulterait que l'équivalent de l'albumine est nécessairement très élevé, même plus élevé que ne le suppose Ch. Gerhardt. Pourtant les faits mêmes de ce Mémoire protestent contre un équivalent aussi élevé; comment les concilier avec la nécessité d'admettre une grande complication de la molécule?

La théorie des substitutions nous explique la formation des

[1] On sait combien est difficile la mise en évidence du soufre dans la taurine; je n'ai pas assez réfléchi à ce fait lorsque j'ai cherché à doser le soufre dans la lécihistoonine par l'hypermanganate de potasse. Je n'y avais pas non plus trouvé de soufre en la traitant par la potasse et j'avais conclu qu'elle n'était pas sulfurée (p. 161). C'était une erreur; pour y mettre le soufre en évidence, il faut faire agir sur elle la potasse concentrée à chaud, ou bien oxyder par la potasse et le nitre en fusion.

IMPRIMERIE NATIONALE.

molécules compliquées et souvent l'élévation du nombre de l'équivalent d'un composé. L'acide lactique devenu acide benzolactique, l'acide oxalique devenu acide oxamique, etc., en sont des exemples frappants : deux équivalents d'acides réunis n'en font qu'un.

La considération de l'alumine et des acides phosphoriques va simplifier la question. La même molécule peut valoir un ou plusieurs équivalents selon sa fonction ou les modifications allotropiques qu'elle a subies.

L'alumine en fonction d'acide vaut un équivalent :

$$Al^2 O^3, KO;$$

en fonction de base, elle en vaut trois :

$$Al^{\frac{2}{3}} O, SO^3.$$

La même molécule PO^5 vaut 1, 2 ou 3 équivalents :

$$PO^5 MO$$

Métaphosphates.

$$PO^{\frac{5}{2}} MO$$

Pyrophosphates.

$$PO^{\frac{5}{3}} MO$$

Phosphates ordinaires.

Une molécule peut donc fonctionner comme 1, 2 ou 3 équivalents. On a dit des acides phosphoriques que c'étaient là des phénomènes d'isomérie. Ce sont des phénomènes dépendants de l'allotropie, car on peut, à volonté, passer de l'un de ces acides à l'autre, comme on transforme le phosphore blanc en phosphore rouge et réciproquement.

Mais l'un des plus beaux travaux de M. Pasteur prouve que deux molécules identiques de composition, de fonction et d'équivalent peuvent s'unir par addition et se diviser ensuite pour donner deux équivalents d'un autre corps, encore identique de

composition, de fonction et d'équivalent. Si l'on mêle, en solutions suffisamment concentrées, équivalent à équivalent, l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche, il y a combinaison avec dégagement de chaleur et formation d'acide racémique [1] :

$$C^4H^2O^5, HO \nearrow + C^4H^2O^5, HO \searrow = 2C^4H^2O^5, HO \uparrow.$$

Avant la combinaison. Après la combinaison.

J'indique par une flèche verticale l'inactivité de l'acide racémique, comme des corps inactifs par compensation. L'équivalent de l'acide racémique contient, par simple addition, un demi-équivalent de chacun des acides qui le composent; bref, on a eu :

$$C^8H^4O^{10}, 2HO = 2C^4H^2O^5, HO.$$

Et il n'y a pas de système qui aille contre cette conclusion de l'expérience, la plus nette qui se puisse faire. On conçoit donc qu'il en peut être de même de molécules plus compliquées.

Et l'acide racémique ou paratartrique ne diffère pas seulement par l'absence de pouvoir rotatoire, mais par un ensemble d'autres propriétés. Voilà donc trois corps distincts par leur pouvoir rotatoire, et si j'ajoute qu'il en existe un quatrième, l'acide tartrique inactif, on aura l'idée claire de corps *matériellement identiques* et *substantiellement différents*.

Ceci ramène la question de l'isomérie et de l'allotropie.

De même qu'il existe des substances substantiellement différentes et matériellement identiques qui sont dépourvues, essentiellement ou par compensation, de pouvoir rotatoire, ou qui sont actives, il peut exister des corps substantiellement différents qui ont le même pouvoir rotatoire. Il existe en effet au moins quatre états de la matière amylacée doués du même pouvoir rotatoire, et qui sont les uns insolubles et les autres solubles à des degrés différents [2]. Il existe pareillement une cellulose insoluble

[1] L. Pasteur, *Leçons de la Société chimique de Paris en 1861*, p. 23.
[2] A. Béchamp, *Recherches inédites*.

et une soluble également inactives, soit dans leurs dissolutions, soit dans leurs combinaisons connues; enfin j'ai démontré autrefois que la glucose, sous la forme $C^{12}H^{12}O^{12}$, peut exister à l'état déliquescent avec un pouvoir rotatoire constant, et à l'état non déliquescent dont le pouvoir rotatoire varie avec le temps dans ses solutions. Mais, indépendamment des celluloses et fécules, il y a les dextrines de ces diverses substances, et il y a la foule des hydrates de carbone isomères de la fécule, des dextrines, du sucre de canne et des glucoses.

Insistons pour appliquer ces notions aux albuminoïdes.

Les composés matériellement identiques et substantiellement différents ont nécessairement la même composition et sont isomères. Mais si la fécule, la cellulose, la lichénine, la gomme, etc., sont évidemment déjà des corps matériellement identiques et substantiellement différents, comment désigner les modifications que chacun peut subir sans cesser d'être matériellement le même, tout en étant autre? Rien n'empêche d'appeler allotropes les corps composés qui sont modifiés sans cesser d'être matériellement les mêmes que le composé initial. Il y a pourtant une différence essentielle entre l'allotropie telle que Berzélius l'a définie, et l'allotropie de la fécule, par exemple; c'est qu'il est toujours possible d'opérer la transformation inverse des corps vraiment allotropes, comme de faire avec du phosphore rouge et amorphe du phosphore blanc et cristallisable, etc., tandis que l'on ne peut pas, ou du moins ne sait pas repasser de l'un des états allotropes de la fécule à l'état de fécule naturelle type.

Pour exprimer que la fécule soluble ou telle autre modification de la matière amylacée ne peut pas être transformée dans l'un des états insolubles ou en fécule initiale, j'ai formé le mot *isomérallotropie* ou, par abréviation, *isallotropie*. De tels corps sont isomères et allotropes, mais sans pouvoir être transformés inversement l'un en autre. Les acides tartriques droit et gauche et l'inactif sont isallotropes, parce qu'on ne peut pas transformer l'inactif en l'un des actifs.

Les albuminoïdes peuvent présenter des phénomènes d'isallotropie.

La cartilagéine et l'osséine peuvent être transformées l'une en osséine soluble, l'autre en cartilagéine soluble. Les modifications solubles constituent les états isallotropiques des substances désignées, car on ne peut pas les transformer en osséine ou en cartilagéine; elles sont les mêmes matériellement que les corps dont elles dérivent, car elles se peuvent convertir en la même gélatine ou la même chondrine.

L'albumine, la primovalbumine et la secondovalbumine, coagulées par la chaleur ou par la potasse dans le premier temps de son action, sont de même des modifications isallotropiques, car nous n'avons aucun moyen chimique de les transformer dans les albumines solubles initiales.

Mais la caséine et les albumines, qui ont la même composition qu'elle, sont des isomères proprement dits, parce que, ayant la même composition élémentaire, elles sont néanmoins substantiellement différentes. Si la caséine et les albumines, étant formées des mêmes corps simples, l'étaient en outre des mêmes composés incomplexes, elles seraient encore isomères; mais, à mes yeux, elles cesseraient de l'être, si ces composés incomplexes étaient autrement groupés, comme dans l'acide hippurique et son inverse, par exemple; l'isomérie serait purement numérique, elle ne serait pas essentielle; elles ne seraient même pas métamères, comme le formiate d'éthyle et l'acétate de méthyle; leur isomérie ne serait qu'apparente ou accidentelle, car elles ne seraient pas homosynthétiques. En effet, souvent l'isomérie n'apparaît que grâce au groupement artificiel des éléments en masse, comme dans la notation unitaire de Ch. Gerhardt; de telle sorte que, lorsque nous connaîtrons parfaitement la constitution de ces matières et que nous les écrirons dans la théorie de Lavoisier, dans celles des amides et des substitutions, leur isomérie disparaîtra pour n'exister que dans la composition élémentaire; c'est ce qui ressort clairement du tableau de la page suivante :

Salicylamide..........	$C^{14}H^7NO^4$ =	$C^{14}H^5O^4, NH^2$. Amidure de salicyle.
Acide amidobenzoïque...	$C^{14}H^7NO^4$ =	$C^{14}H^4(NH^2)O^3, HO$. Amidobenzoate d'oxyde d'hydrogène.
Acide benzoïque........	$C^{14}H^6O^4$ =	$C^{14}H^5O^3, HO$. Benzoate d'oxyde d'hydrogène.
Essence de reine des près..	$C^{14}H^6O^4$ =	$C^{14}H^5O^4, H$. Hydrure de salicyle.
Alanine.............	$C^6H^7NO^4$ =	$C^6H^4(NH^2)O^3, HO$. Amido-propionate d'oxyde d'hydrogène.
Lactamide...........	$C^6H^7NO^4$ =	$C^6H^5O^4, NH^2$. Lactamide.
Sarcosine............	$C^6H^7NO^4$ =	$C^6H^7NO^4$. Dérivé acétique de méthylamidogène.
Acide hippurique.......	$C^{18}H^9NO^6$ =	$C^4H(NH^2)(C^{14}H^5O^2)O^3, HO$. Benzamidacétate d'eau.
Acide de M. Foster......	$C^{18}H^9NO^6$ =	$C^{14}H^3(NH^2)(C^4H^3O^2)O^3, HO$. Acétamidobenzoate d'eau.

dont quelques mots expliquent la signification. Les formules de la première colonne font ressortir l'isomérie; la seconde, la nature du composé. D'après la première colonne, la salicylamide et l'acide amidobenzoïque; l'acide benzoïque et l'essence de reine des prés; l'alanine, la lactamide et la sarcosine, etc., sont homosynthétiques; d'après la seconde, ils ne le sont pas. En effet, la salicylamide est un dérivé salicylique, et son isomère un dérivé de l'acide benzoïque, ils n'appartiennent pas au même type; de plus, la première répond à un acide anhydre, le second est un sel, et l'isomérie résulte de ce que l'on suppose que l'eau, la base de ce sel, fait partie intégrante de la molécule de l'acide amidobenzoïque, ce qui n'est pas, puisque cette base peut être remplacée par une autre. Les mêmes considérations font voir que l'hydrure de salicyle et l'acide benzoïque ne sont pas non plus homosynthétiques, et, par suite, ne sont pas isomères. La sarcosine paraît être le dérivé acétique par substitution à l'hydrogène du méthylamidogène NH, C^2H^3; sa fonction est ammoniacale, tandis que celle de l'alanine est essentiellement acide; d'ailleurs, l'alanine chauffée avec la potasse donne de l'acide acétique, quand la sarcosine

fournit de la méthylamine; elles ne sont donc pas homosynthétiques entre elles ni avec la lactamide. Quant à l'acide hippurique et son *inverse,* la théorie des substitutions empêche absolument de les regarder comme homosynthétiques, car l'un est de l'acide acétique, l'autre de l'acide benzoïque, quant au type.

Les albuminoïdes soumis à l'action des alcalis ou de l'acide sulfurique en solutions étendues produisent des acides volatils et de l'ammoniaque, dont la quantité varie de l'un à l'autre, et corrélativement, des protéines ou corps analogues qui sont aussi différents. Dans les mêmes circonstances, ils donnent des quantités inégales ou point de sucre de gélatine; ils fournissent des quantités variables de leucine, de tyrosine, ou n'en donnent pas, etc. Il est clair que par cela même ils sont différents; ceux qui, en outre, sont isomères ne sont pas, par conséquent, homosynthétiques; le fait éclate avec évidence quand on examine les protéines d'albumine pour les comparer à celles de la caséine. Il est certain, même sans avoir recours aux réactions violentes, que les albuminoïdes contiennent virtuellement des amides et des dérivés amidés; or il est clair, d'après ce qui vient d'être dit, que deux albumines seraient isomères et non homosynthétiques qui contiendraient, l'une la lactamide, l'autre l'alanine ou la sarcosine; le sucre de gélatine ou la glycollamide, l'acide hippurique en même temps que son *inverse* ou celui-ci à la place de celui-là.

En résumé, l'analyse élémentaire avait démontré la multiplicité et l'isomérie; la théorie lavoisiérienne et celles des amides et des substitutions expliquent la dualité de la fonction, la nature et la constitution des substances albuminoïdes. L'isomérie réelle explique, en outre, que le nombre en peut être illimité, et l'isallotropie que le même corps peut apparaître avec des propriétés différentes, tout en étant substantiellement le même.

L'analyse élémentaire et les théories chimiques les plus rigoureusement expérimentales ont donc porté la lumière sur les points les plus obscurs de l'histoire des matières albuminoïdes. La première

proposition, qui découlait des analyses de MM. Dumas et Cahours, est donc démontrée dans tous les sens. Il reste à examiner si la seconde proposition a cessé d'être vraie.

Les albuminoïdes et la biologie. — Les végétaux sont les appareils dans lesquels s'opère naturellement la synthèse des matières albuminoïdes et, en général, de la matière organique dont se nourrissent les animaux. Cette proposition, après ce qui en a été dit dans l'Introduction (p. 5), a encore été affirmée par M. Dumas dans un langage singulièrement énergique autant que d'une rare précision. Ayant réfuté l'opinion, généralement reçue alors, que les végétaux sont surtout nécessaires aux animaux pour purifier l'air qu'ils respirent, l'illustre chimiste s'écrie :

« Il y a un service nécessaire sans doute, mais si éloigné que notre reconnaissance en est bien petite, que les végétaux nous rendent en purifiant l'air que nous consommons. Il en est un autre tellement prochain que, si, pendant une seule année, il nous faisait défaut, la terre en serait dépeuplée; c'est celui que ces mêmes végétaux nous rendent en préparant notre nourriture et celle de tout le règne animal. C'est en cela surtout que réside cet enchaînement des deux règnes. Supprimez les plantes, et les animaux périssent tous d'une affreuse disette; *la nature organique elle-même disparaît tout entière avec eux, en quelques saisons*[1].

« C'est dans les plantes que réside le véritable laboratoire de la chimie organique..... Les produits fondamentaux des deux règnes sont formés dans les plantes et dans les plantes seules, et transportés par la digestion dans les animaux[2]. »

Ces grandes pensées, cette haute physiologie, ont-elles cessé d'être vraies? On le dirait vraiment si l'on s'en rapportait à l'opinion de quelques savants qui sont en possession d'être écoutés. Certainement on ne conteste pas le fait général que les animaux tirent leur nourriture des végétaux; mais quand il s'agit de l'ori-

(1) *Statique chimique des êtres organisés*, p. 19.
(2) *Ibid.*, p. 31.

gine même des êtres organisés, on n'admet pas que « les plantes et les plantes seules » forment les albuminoïdes.

Le rôle des albuminoïdes a paru si prépondérant dans la genèse des êtres organisés, qu'un biologiste éminent, M. Huxley, assure que « nous pouvons dire, avec vérité, que tout protoplasma est semblable à la protéine, ou, comme le blanc d'œuf ou albumine est un des composés les plus communs de la protéine à peu près pure, nous pouvons dire que toute matière vivante est plus ou moins semblable à l'albumine [1]. » M. Danilewski a répété que « les albuminoïdes sont la base physique de la vie sur la terre », et M. Naquet, désespérant de les classer dans quelqu'une des séries chimiques, n'a consenti à en parler dans ses *Principes de chimie* que pour se conformer à l'usage; à ses yeux elles ne constituent pas des espèces chimiques, mais des organes ou des débris d'organes, « dont l'histoire devrait appartenir à la biologie plutôt qu'à la chimie [2]. »

L'illustre naturaliste philosophe Ch. Bonnet disait : « De toutes les modifications de la matière la plus excellente est l'organisation. » On ne voit, comme lui, dans l'organisation qu'une modification de la matière et, comme M. Huxley, une modification de l'albumine sous le nom de *protoplasma*.

Et l'on en est venu, malgré les mémorables discussions concernant les générations spontanées au XVIIIe siècle et dans la seconde moitié de celui-ci, à imaginer que l'albumine en question se forme toute seule, grâce aux énergies spontanées de la matière à partir des corps simples, sans le concours des végétaux ou de quelque être organisé de fonction analogue qui les mettrait en action. Un flocon d'albumine devient un *Monère* après avoir été *Bathybius* et *Protobathybius*, et à cette albumine originelle, source commune des végétaux et des animaux, on donne pour formule :

$$C^m H^n O^x Az^y + P \text{ ou } S$$ [3].

(1) Huxley, *La base physique de la vie.*
(2) A. Naquet, *Principes de chimie*, p. 453.
(3) L. Marchand, *Botanique cryptogamique*, p. 60.

IMPRIMERIE NATIONALE.

Bref, « le laboratoire de la chimie organique ne réside pas dans les plantes » ou dans quelque organisme analogue : les matières albuminoïdes sont le résultat des énergies chimiques des corps simples, spontanément mises en jeu pour opérer leur synthèse.

Je l'avoue, je ne sais pas si j'aurais eu le courage de poursuivre pendant si longtemps un travail ingrat comme celui que j'ai accompli, sans l'achever, si je n'avais pas eu pour mobile la pensée que je pourrais peut être arriver à démontrer que la seconde proposition du Mémoire sur les albuminoïdes était fondée, et vérifiait expérimentalement la doctrine qui respire dans la *Leçon sur la statique chimique des êtres organisés.* Insistons donc.

Les principes immédiats des deux règnes sont formés dans les plantes et dans les plantes seules; ils sont transportés par la digestion dans les animaux.

En fait, les albuminoïdes ne pénètrent dans l'organisme animal que digérés; d'autre part, il résulte évidemment des expériences de M. Boussingault que les végétaux sont essentiellement *minéralivores :* ils n'ont pas besoin de matière organique autre que l'acide carbonique avec de l'eau, de l'ammoniaque et quelques autres matières minérales, pour former les principes immédiats fondamentaux de leur organisme. Voilà ce que M. Dumas a affirmé après l'avoir démontré.

Je crois avoir suffisamment mis en lumière le fait que chaque espèce albuminoïde subit de la part du suc gastrique des transformations qui lui sont propres; de telle façon qu'aucune espèce, soit animale, soit végétale, n'est absorbée en nature.

Les albuminoïdes digérés subissent dans les divers centres d'organisation de l'organisme animal, comme dans autant de laboratoires, de profondes élaborations qui équivalent à la formation de nouveaux corps, soit par analyse, soit par synthèse. Là se forme le blanc d'œuf, et non ailleurs. Là se produisent la musculine, la carnalbumine, la carnisine et les principes du tissu conjonctif; là les albuminoïdes cristalliniens; ailleurs l'osséine et la cartilagéine; ici la pepsine et l'albumine spéciale qui l'accompagne;

un peu plus loin la pancréazymase et son albumine congénère. Dans le sang, se forment la séralbumine, l'hémazymase, l'hémoglobine et la fibrine, etc.

Il y a dans le mémoire de MM. Dumas et Cahours, au sujet de la fibrine, la trace d'une singulière préoccupation qui m'a frappé : « La fibrine extraite du sang des herbivores nous a toujours offert la même composition élémentaire; celle de l'homme et celle du chien se sont montrées quelquefois un peu plus riche en azote [1]. » Ce qui doit surprendre, en effet, ce n'est pas une différence dans la composition des fibrines, c'est au contraire l'identité, puisque la fibrine n'est pas un principe immédiat. Et cette remarque s'applique au blanc d'œuf. N'est-il pas profondément remarquable que le même organe fonctionnant normalement le fasse avec une telle constance que le blanc d'œuf ait toujours sensiblement le même pouvoir rotatoire et la même composition élémentaire, bien qu'il soit quelque chose d'organisé et par suite complexe? Oui, c'est une merveille que la constance fonctionnelle de l'organisme animal, de ce laboratoire si compliqué!

La remarque de MM. Dumas et Cahours m'a porté à déterminer le pouvoir rotatoire du sérum sanguin de plusieurs espèces animales [2]; les voici :

Sérum de bœuf. — Il est de couleur presque citrine; étendu de son volume d'eau; trouvé :

$$\alpha_j = 4°,6 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},218, \text{ cendres } 0^{gr},017, \quad [\alpha]_j = 52°8, \searrow.$$

Sérum de mouton. — Il a un œil rougeâtre; étendu d'un peu d'eau; trouvé :

$$\alpha_j = 4°,1 \searrow, \quad l = 2, \quad v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr},16, \text{ cendres } 0^{gr},015, \quad [\alpha]_j = 64° \searrow.$$

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. VI, p. 437.

(2) On les obtient d'une limpidité absolue en les filtrant sur des filtres préalablement garnis d'une couche de sulfate de baryte.

Sérum de porc. — Il a un œil rougeâtre; trouvé :

$$\alpha_j = 5^\circ{,}38 \searrow,\ l = 2,\ v = 5^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}239,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}027,\ [\alpha]_j = 56^\circ{,}2 \searrow.$$

Sérum de cheval. — Il est jaune: étendu de son volume d'eau; trouvé :

$$\alpha_j = 3^\circ{,}552 \searrow,\ l = 2,\ v = 10^{cc},$$
$$p = 0^{gr}{,}335,\ \text{cendres } 0^{gr}{,}003,\ [\alpha]_j = 53^\circ \searrow.$$

La minime quantité de cendres dans le sang de cheval a plusieurs fois été notée.

Ces déterminations tendent à prouver, au moins, que ces sangs sont autrement composés, si leurs matières albuminoïdes ne sont pas en quelque chose différentes.

Quoi qu'il en soit, il est résulté de plusieurs observations que les albumines solubles de divers points de l'organisme ne sont pas douées du même pouvoir rotatoire. Dans ce Mémoire j'ai insisté sur ce que le cartilage de la raie n'est pas identique à celui du veau. Il arrive aussi que dans deux êtres différents la même glande ne produit pas, au moment où elle fonctionne, les mêmes produits. Le lait de femme, MM. Dumas et Cahours l'ont noté, ne se coagule pas comme celui de vache; il y a quelque différence même dans la qualité et, peut-être, la nature de leur caséine. Dans le lait de femme existe, en effet, une zymase [1] qui agit avec bien plus d'énergie que la galactozymase du lait de vache sur l'empois : celle-là en opère la saccharification, ce que ne fait pas celle-ci.

En résumé, l'organisme animal ne contient pas une seule substance albuminoïde que l'on soit autorisé, sauf la composition élémentaire, à regarder comme identique à aucune de celles des végétaux, du moins parmi celles que l'on connaît. L'organisme

[1] *Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1508.

animal possède donc une puissance transformatrice que l'on ne peut pas attribuer à la simple modification chimique, comme le veut l'hypothèse de M. Huxley, d'une albumine originelle unique, laquelle aurait en elle-même une puissance de tranformation qui varierait, non seulement d'une espèce végétale ou animale à l'autre, mais dans les divers centres d'organisation de chacune d'elles.

Mais la digestion, c'est-à-dire une certaine transformation préalable, est tellement nécessaire pour que les substances albuminoïdes naturelles soient absorbées et puissent servir à la nutrition, qu'une albumine animale : blanc d'œuf, sérum sanguin, lait, caséine, primovalbumine, ne peut pas impunément être injectée dans le sang au delà d'une certaine dose; elle y est comme un corps étranger. On a cru même que les doses non mortelles étaient complètement expulsées avec l'urine; il n'en est rien, car il résulte d'expériences de MM. J. Béchamp et E. Baltus qu'une partie de ces albumines est conservée, ce qui démontre que, pendant leur passage à travers l'organisme, elles ont subi la transformation qui les a rendues assimilables.

Donc, loin de pouvoir devenir vivantes par une modification de leur molécule, modification qui serait d'ailleurs spontanée, les albuminoïdes ne sont pas même nutritives par elles-mêmes; pour qu'elles le deviennent, il faut que l'animal y mette du sien, il faut qu'il concoure par sa propre substance à la rendre assimilable. Voilà pourquoi dans tous les points de l'organisme existent les agents qui opèrent leurs transformations par analyse ou par synthèse, savoir : les zymases et les microzymas qui les produisent. Voilà ce que l'expérience enseigne avec certitude.

L'hypothèse de M. Huxley et des savants de la même école est née du système de l'identité. Mais du moins est-il vrai que l'on ait constaté avec certitude la formation spontanée d'une substance albuminoïde quelconque? Il est certain que rien de semblable n'a été formé dans le laboratoire du chimiste. Il faut avoir une confiance absolue dans la méthode synthétique; elle a abouti à d'admirables résultats; mais, il faut en convenir, elle a seule-

ment imité ceux des produits qu'en saine physiologie on doit considérer comme destinés à être éliminés ou à constituer le milieu au sein duquel fonctionnent et vivent les éléments anatomiques. Certainement l'albumine, la matière amylacée, la cellulose, etc., seront un jour obtenues par synthèse totale; mais pour cela on n'aura pas créé quelque chose de vivant, ni même de susceptible de s'élever spontanément à la dignité du plus humble organisme vivant. Non, car la vie n'a pas pour support un composé chimique ou un amas de composés chimiques; elle a pour support un appareil structuré, construit avec ces matériaux en vue d'un but déterminé; et dans cet appareil ainsi construit, on ne peut pas dire, quand il manifeste les phénomènes vitaux, quel est celui des principes immédiats qui le composent, l'albumine, le composé ternaire, corps gras ou hydrate de carbone, la matière purement minérale et l'eau, qui est la base physique de la vie, car, pour cette manifestation régulière, ils sont tous également nécessaires.

J'ose l'affirmer, appuyé sur des recherches dirigées depuis longtemps en vue de la solution de ce problème, l'hypothèse d'une albumine primordiale spontanément formée est purement gratuite. Partout, toujours, ce que l'on a pris pour une albumine, pour un flocon d'albumine, est accompagné de l'organisme élémentaire qui a présidé à sa synthèse et l'a opérée.

La seconde proposition est donc rétablie dans son intégrité. Aujourd'hui, comme en 1841, il faut dire avec M. Dumas : « Les produits fondamentaux des deux règnes sont formés dans les plantes ou dans des organismes fonctionnant comme elles et dans les plantes seules et dans ces organismes, et transportés par la digestion dans les animaux. »

RÉSUMÉ GÉNÉRAL.

1° Le blanc d'œuf, loin d'être le même corps que la caséine, etc., n'est pas même un principe immédiat.

2° L'albumine soluble que M. Würtz a isolée du blanc d'œuf comme étant l'*albumine animale pure* ne représente que la moitié environ de la matière albuminoïde de ce blanc d'œuf.

3° Aucune des trois matières albuminoïdes du blanc d'œuf (primovalbumine, secondovalbumine et leucozymase) ne peut être identifiée avec la caséine, etc.

4° Les albumines du sérum de sang de bœuf sont différentes de celles du blanc d'œuf.

5° Les albumines de la viande de bœuf sont différentes de celles du blanc d'œuf et du sérum.

6° La matière albuminoïde soluble du cristallin de bœuf, non seulement n'est pas la même substance que l'albumine du blanc d'œuf ou que la caséine, mais elle est elle-même formée de deux corps : la *cristalbumine* et la *phacozymase*.

7° La partie du jaune d'œuf qu'on a appelée vitelline soluble, et que Lehmann a considérée comme étant un mélange de caséine et d'albumine, est formée de deux matières tout à fait différentes : la *lécithoonine* et la *lécithozymase*.

8° La partie insoluble du jaune d'œuf, que Lehmann a regardée comme étant de la *caséine sans alcali* et riche en *phosphates calcaires*, est quelque chose d'organisé, capable de fluidifier l'empois, réductible en au moins trois substances différentes, la *lécihistoonine*, la *lécimicrozymase*, la *lécimicroonine*, dont aucune ne possède les caractères de la caséine.

9° La caséine est réellement un corps particulier, le mieux défini et le plus stable des albuminoïdes.

10° L'amandine est loin d'être identique à la caséine. Elle est, ainsi que

MM. Dumas et Cahours l'avaient pressenti, un produit complexe. Comme le gluten, elle est réductible en au moins trois matières distinctes.

11° On démontre directement que la compénétration, le mélange, la combinaison avec des matières diverses, ne fait pas perdre à la caséine ses caractères distinctifs, ni la grandeur de son pouvoir rotatoire.

12° Les produits de l'action de l'acide acétique sur le blanc d'œuf, que l'on a nommés *acidalbumine*, ne peuvent être identifiés ni avec la caséine, ni avec la musculine, ni avec les produits de l'action de l'acide chlorhydrique sur la fibrine.

13° Le lait de vache contient deux autres matières albuminoïdes : la *lactalbumine* et la *galactozymase*. Contrairement à l'assertion de M. Lieberkühn, on démontre que ces deux corps ne sont pas des produits d'altération de la caséine et qu'ils préexistent dans le lait frais venant d'être trait.

14° La fibrine ne se convertit pas en albumine par l'action de l'acide chlorhydrique étendu. Elle est résoluble dans ce cas en au moins trois matières différentes : la *fibrinine*, la *fibrimine* et les granulations moléculaires. La plus abondante des trois, la *fibrinine*, a la même composition élémentaire que la fibrine analysée par MM. Dumas et Cahours.

15° Les granulations moléculaires de la fibrine décomposent l'eau oxygénée et fluidifient l'empois.

16° La propriété de décomposer l'eau oxygénée et de fluidifier l'empois, la fibrine la doit à ces granulations.

17° Contrairement aux expériences de M. Ritthausen, le gluten est bien constitué comme MM. Dumas et Cahours l'ont constaté, et la fibrine du gluten a bien la composition élémentaire de la fibrine.

18° Par son pouvoir rotatoire la fibrine du gluten diffère de la fibrine. La glutine est aussi rapprochée de la caséine par son pouvoir rotatoire que par sa composition élémentaire.

19° La matière colorante rouge du sang peut être isolée, à l'état soluble, par voie chimique. Elle est vraiment une matière albuminoïde, ainsi que M. Dumas l'avait établi par l'analyse élémentaire.

20° La matière ainsi isolée peut être aisément dédoublée en hématosine et en une matière albuminoïde incolore. Ce dédoublement paraît se faire avec fixation d'eau.

21° La matière incolore du dédoublement de la matière colorante rouge du sang n'est pas identique à la matière albuminoïde du cristallin, ni à la

caséine, etc. Elle est probablement complexe. Faut-il lui conserver le nom de globuline?

22° Il y a une modification soluble de l'osséine.

23° L'osséine se change en gélatine en passant par l'état d'osséine soluble, de même que la fécule et la cellulose se transforment en dextrines en passant par l'état de fécule ou de cellulose solubles.

24° Le cartilage n'est pas, comme l'osséine, un principe immédiat homogène. La chondrine des auteurs n'est pas un principe défini. Il y a, entre le cartilage insoluble et le produit définitivement soluble, des intermédiaires, comme entre l'osséine et la gélatine.

25° Le cartilage de raie constitue une variété de cartilage.

26° Il y a un grand nombre de protéines.

27° La protéine de caséine se distingue de toutes les autres par la grandeur de son pouvoir rotatoire.

28° On démontre directement que la potasse ne convertit pas l'albumine du blanc d'œuf en caséine, ni la caséine en albumine.

29° Les zymases diffèrent les unes des autres surtout par leur pouvoir rotatoire. La zymase de noisettes se comporte comme la synaptase à l'égard de l'amygdaline.

30° La zythozymase est caractérisée en ce que son pouvoir rotatoire est dextrogyre, toutes les autres zymases, comme tous les albuminoïdes, étant lévogyres.

31° Toutes les matières albuminoïdes, y compris la gélatine, oxydées par Mn^2O^7KO, donnent de l'urée.

32° La matière colorante rouge du sang, la protéine du blanc d'œuf, la caséine, la fibrine, la musculine, dans la première phase de cette oxydation, engendrent de nouvelles matières, encore albuminoïdes par leur composition élémentaire, mais différentes par certains caractères.

33° Un suc gastrique donné, de chien, peut être défini par son pouvoir rotatoire.

34° Les matières albuminoïdes les plus diverses conservent leur spécificité quand elles sont soumises à l'action du suc gastrique.

35° Et l'on peut calculer une formule générale qui permet de calculer le pouvoir rotatoire du produit digéré.

IMPRIMERIE NATIONALE

36° La fibrine n'est pas un principe immédiat; elle est une fausse membrane à microzymas.

37° La fibrine ne décompose pas indéfiniment l'eau oxygénée : elle subit une altération pendant le phénomène en perdant de sa substance et certaines propriétés.

38° Les microzymas et les enveloppes des globules sanguins décomposent l'eau oxygénée en s'altérant.

39° La dissolution de la fibrine dans l'acide chlorhydrique très étendu et sa liquéfaction spontanée, avec ou sans phénomènes de putréfaction, sont des fermentations dues aux microzymas de la fibrine même : il s'y peut former de l'alcool.

40° Les matières albuminoïdes solubles formées dans la liquéfaction spontanée, avec ou sans phénomènes putréfactifs de la fibrine, ne sont ni l'albumine ni la caséine.

41° La coagulation du sang dépend des microzymas et de l'état soluble transitoire d'une substance du plasma sanguin. Ancienne théorie de M. Dumas, vérifiée.

42° Il n'y a pas identité matérielle ou unité substantielle, mais pluralité et même infinité spécifique des matières albuminoïdes.

43° La pluralité spécifique peut être et a été démontrée par l'analyse élémentaire.

44° Toutes les matières albuminoïdes ne fournissent pas les mêmes produits de décomposition par les réactifs.

45° L'acidité et la basicité des matières albuminoïdes naturelles ou artificielles est expliquée par la théorie lavoisiérienne et par celles des amides et des substitutions.

46° La constitution des albuminoïdes est analogue, quoique plus compliquée, à celle de l'amygdaline.

47° Il y a des albuminoïdes isallotropes.

48° Il n'y a pas d'albumine par synthèse spontanée; elles ne se forment synthétiquement que dans les végétaux ou dans des organismes de même fonction qu'eux.

TABLE DES MATIÈRES.

I

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU BLANC D'ŒUF DE POULE.

II

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU LAIT DE VACHE.



III

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU JAUNE D'ŒUF DE POULE.

IV

LA LÉGUMINE.

V

MATIÈRES ALBUMINOÏDES DU CRISTALLN.

VI

LA FIBRINE DU SANG.

VII

MUSCULINE.

VIII

GLUTEN ET ALBUMINES VÉGÉTALES.

IX

MATIÈRE COLORANTE DES GLOBULES DU SANG.

X

MATIÈRES COLLAGÈNES.

XI

PROTÉINES.

IMPRIMERIE NATIONALE.

XII

LES ZYMASES.

XIII

OXYDATION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES PAR L'HYPERMANGANATE DE POTASSE.

XIV

DE L'ACTION DU SUC GASTRIQUE SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

XV

DE LA NATURE PHYSIOLOGIQUE DE LA FIBRINE.

ERRATUM.

Page 178, ligne 22 ... hydrate ... *lisez :* hydrure.

